ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XVIII, № 6 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1954

С. Э. ФРИШ

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Товарищи, проведение Всесоюзных совещаний по спектроскопии стало традицией: мы собираемся примерно раз в два года, чтобы подвести итог проделанной работе, обменяться мнениями, совместно обсудить наши достижения и стоящие на очереди научные проблемы. Мы собирались в столице нашей Родины — Москве, собирались в Ленинграде, в Свердловске, в столице Украины — Киеве. Теперь мы собрались в Эстонской ССР, в Тарту — в городе, славном своим старинным университетом, воспитавшим таких крупнейших ученых, как Ленц, Струве, Пирогов и другие.

Верные принципу нерушимой дружбы и братства между всеми республиками Союза, мы стремимся к единению в нашей работе на благо всего советского народа.

Повсюду наша работа протекала успешно и способствовала не только общему развитию спектроскопии, но и установлению более тесных связей и дружественных отношений между советскими учеными, работающими в различных центрах Союза, и оживлению работы на местах. Я думаю, что Вы разделите мою уверенность, что и нынешнее Совещание окажется столь же плодотворным.

Мы начинаем свою работу в очень благоприятных условиях. Советские и партийные организации Эстонской ССР и города Тарту, ректорат Тартусского университета сделали все возможное, чтобы обеспечить наилучшие условия для наших занятий. Позвольте мне от имени Организационного бюро Комиссии по спектроскопии и всего коллектива участников выразить им глубокую благодарность за проведенную подготовительную работу и за широкое гостеприимство.

Наши совещания с каждым разом становятся все более обширными и многолюдными. На сегодня уже зарегистрировано 750 участников, и число их продолжает увеличиваться. В повестку Совещания включено 190 докладов, которые будут делаться на трех секциях, причем в некоторых секциях придется устраивать по два заседания одновременно. Как видите, нам предстоит большая и напряженная работа. Это и не удивительно. Взаимодействие света с веществом проявляется в огромном числе физических явлений, и круг вопросов, которыми мы будем заниматься, далеко выходит за рамки того узкого понимания «спектроскопии», которое существовало в физике еще не так давно. Спектроскопия сегодняшнего дня помогает физикам изучать строение вещества во всех его агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твердом. Спектроскопия позволяет выяснять детали строения молекул и атомов, вплоть до самых их «глубоких» свойств (например по сверхтонкой структуре линий определяются некоторые свойства атомных ядер). Спектроскопические методы оказываются необычайно плодотворными при изучении сложнейших процессов, исследование которых почти невозможно другими способами, например процессов, происходящих при газовом разряде, в искре, при конденсированных вспышках и т. д. Метод комбинационного рассеяния света дает ценнейшие сведения о природе химической связи. Появляются принципиально новые методы — такие, как метод радиоспектроскопии,

доклады по которому впервые включены в повестку этого Совещания. Мы рады также отметить, что будут сделаны доклады и по смежным наукам, например по астрофизике.

Нет надобности особо подчеркивать огромное практическое значение спектральных исследований. Значение спектральных методов в области металлургии общеизвестно. Сейчас в этой области ведется дальнейшая интенсивная работа по созданию новых усовершенствованных способов, по повышению чувствительности, точности и быстроты анализов, по увеличению числа элементов, на которые анализ может производиться. В связи с необходимостью иметь в некоторых случаях материалы необычайно высокой степени чистоты практика выдвигает небывалые раньше требования на чувствительность. Возникают все новые и новые проблемы: ряд докладов будет посвящен методам спектрального анализа шлаков, руд, минералов, внедрению количественного спектрального анализа в геологию.

Не менее, а может быть еще более многочисленны и разнообразны вопросы, возникающие в области внедрения спектральных методов в химию. Здесь многое уже сделано, но предстоит и большая работа. Спектроскопия успешно внедряется в различные разделы химических производств, в фармакологию, в медицину, в ряд отраслей пищевой промышленности. Перед нами стоит задача оказать помощь спектральными методами развитию сельского хозяйства. Очевидно, спектральный анализ почв может дать важнейшие сведения для решения многих агрономических задач.

Все эти успехи и дальнейшее развитие научной работы в области спектроскопии не мыслимо без развития экспериментальной техники. За последние годы советская промышленность достигла существенных успехов в деле освоения и серийного выпуска большого числа новых, вполне современных, спектральных приборов. Стали выпускаться советские дифракционные решетки. Сделаны первые шаги по внедрению в широкую практику фотоэлектрических методов регистрации спектров и измерения интенсивностей. Поэтому естественно, что значительное число докладов будет посвящено спектральной аппаратуре и развитию фотоэлектрических методов регистрации спектров.

Работа проводится не только во время самих Совещаний. Комиссия по спектроскопии при Академии наук СССР ведет большую работу и между Совещаниями. Позвольте мне в двух словах упомянуть о деятельности Комиссии по спектроскопии в период между последним Совещанием в 1952 г. и сегодняшним днем. За это время велась систематическая работа по координации исследований в академиях союзных республик, в филиалах Академии наук СССР и в ряде других учреждений была выполнена большая работа по составлению перспективных планов развития исследований по спектроскопии, составлены и находятся в печати аннотированные указатели литературы по спектральному анализу и по комбинационному рассеянию; составлены и утверждены правила содержания спектральных лабораторий; удалось добиться сдвига в выпуске промышленностью фотоматериалов для спектроскопических исследований. Проведена работа по подведению итогов предыдущего Совещания: опубликованы в «Известиях АН СССР, серия физическая» доклады по молекулярной спектроскопии; доклады по атомной спектроскопии печатаются в сокращенном виде; эта работа проведена недостаточно быстро и надо сделать соответственные выводы на будущее — необходимо быстро опубликовать краткое содержание докладов, которые будут прочитаны на этом Совещании. Мы проведем здесь также обсуждение ряда организационных вопросов. Высказанные по этим вопросам мнения участников Совещания несомненно окажут большую помощь в деле улучшения всей нашей работы.

В заключение моего выступления позвольте мне еще раз выразить уверенность, что наша работа пройдет успешно и будет способствовать

успехам спектроскопии, ее широкому внедрению в различные области народного хозяйства.

Объявляю IX Всесоюзное совещание по спектроскопии открытым.

М. А. ЕЛЬЯШЕВИЧ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ *

Предметом радиоспектроскопии является изучение переходов между уровнями энергии, наблюдаемых в радиочастотной области спектра электромагнитных волн. По своим экспериментальным методам, базирующимся на достижениях современной радиотехники, радиоспектроскопия существенным образом отличается от обычной «оптической» спектроскопии, охватывающей ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра электромагнитных волн. Однако по своим теоретическим основам и по методам интерпретации опытных данных радиоспектроскопия является типичной отраслью спектроскопии с характерными особенностями последней. Вместе с тем радиоспектроскопия открывает новые возможности изучения строения вещества, недоступные оптической спектроскопии, благодаря тому, что она позволяет непосредственно определять очень малые разности уровней энергии атомных систем. Эти разности соответствуют тонкой и сверхтонкой структуре электронных спектров, вращательной структуре спектров, разнообразным эффектам взаимодействия внутри атомов и молекул, расщеплению спектральных линий атомов, молекул и кристаллов во внешних электрических и магнитных полях.

Точность определения соответствующих частот переходов очень высока и достигает миллионных долей (10^{-4}—10^{-5}%). В настоящее время при помощи радиоспектроскопических методов успешно изучаются частоты переходов в пределах от сотен килогерц до 300 000 MHz ($10^5 \div 3\cdot10^{11}$ Hz), т. е. от $3\cdot10^{-6}$ до 10 см$^{-1}$, что охватывает диапазон длин волн $3\cdot10^5 \div 10^{-1}$ см (от $\lambda = 3$ км до $\lambda = 1$ мм) Особенно важное значение приобрели исследования в микроволновой области (области сверхвысоких частот — $300 \div 300\,000$ MHz, т. е. от 0,01 до 10 см$^{-1}$), охватывающей дециметровые, сантиметровые и миллиметровые волны (от $\lambda = 1$ м до $\lambda = 1$ мм).

Радиоспектроскопическими методами изучаются следующие типы переходов, соответствующих малым разностям уровней атомов, молекул и конденсированных систем.

Переходы между уровнями энергии в отсутствие внешних полей

1) Электронные переходы, соответствующие тонкой структуре атома водорода и других легких атомов;

2) чисто вращательные переходы в молекулах и различные переходы, связанные со взаимодействиями в молекулах (инверсионное расщепление, спиновое расщепление вращательных уровней двухатомных молекул, l-удвоение вращательных уровней линейных многоатомных молекул);

3) переходы, связанные со спином ядер: с магнитным взаимодействием ядерного магнитного дипольного момента с электронными магнитными моментами атомов и молекул и с электрическим взаимодействием ядерного электрического квадрупольного момента в неоднородном внутреннем электрическом поле, создаваемым электронами.

---

* Опубликовано в расширенном виде в УФН, 54, 513 (1954).

Переходы между соседними уровнями энергии во внешнем магнитном поле (эффект Зеемана) — магнитный резонанс

1) Переходы, связанные с электронными магнитными моментами атомов и молекул (спиновыми и орбитальными);

2) переходы, связанные с магнитными моментами ядер;

3) переходы, связанные с вращательными магнитными моментами молекул.

Переходы между соседними уровнями энергии во внешнем электрическом поле (эффект Штарка) — электрический резонанс

Характерной особенностью переходов между близкими уровнями энергии, изучаемых методами радиоспектроскопии, является то, что главную роль, наряду с поглощением, играет вынужденное испускание, а спонтанное испускание практически отсутствует. Только при наблюдении астрономических источников радиоизлучения обнаруживается спонтанное испускание.

Отсутствие спонтанного испускания в обычных условиях лабораторных исследований связано с тем, что, в силу пропорциональности вероятности этого испускания третьей степени частоты (ν^3), для малых частот вероятность его очень мала по сравнению с вероятностью спонтанного испускания в оптической области.

Поэтому спонтанное испускание при радиоспектроскопических исследованиях земных источников можно не учитывать. Наоборот, вынужденное испускание играет весьма существенную роль, так как для близких уровней их заселенности не только при обычных, но и при низких температурах почти одинаковы и число процессов вынужденного испускания (переходов с верхнего уровня на нижний) лишь очень мало отличается от числа процессов поглощения (переходов с нижнего уровня на верхний).

Расчет показывает, что результирующий коэффициент поглощения обратно пропорционален температуре и пропорционален малому в обычных условиях радиоспектроскопических исследований отношению $h\nu/kT$, (где $h\nu$ — величина кванта в области радиочастот — во много раз меньше средней тепловой энергии kT).

Методы радиоспектроскопических исследований могут быть разделены на две группы.

Методы поглощения радиоволн в некотором объеме вещества: а) исследование поглощения газов при помощи микроволновых спектрографов с волноводами; б) исследование магнитного резонанса в жидких и твердых телах, помещенных в однородное постоянное магнитное поле, на которое накладывается радиочастотное поле (ядерный магнитный резонанс и ядерная индукция, парамагнитный резонанс, ферромагнитный резонанс); в) исследование чисто квадрупольных переходов в твердых телах, помещенных в радиочастотное поле.

Методы молекулярных и атомных пучков: а) методы магнитного резонанса в молекулярных и атомных пучках; б) метод электрического резонанса в молекулярных пучках.

Отличие метода молекулярных и атомных пучков от метода поглощения состоит в том, что в методе пучков изменение интенсивности пучка при наличии радиочастотного поля определяется суммой чисел переходов при поглощении и при вынужденном испускании, а в методе поглощения коэффициент поглощения пропорционален малой разности этих чисел переходов.

Несмотря на небольшой срок развития радиоспектроскопии, ее методами получено большое число важных результатов, относящихся к разнообразным вопросам строения вещества, и несомненно, что в ближай-

ние годы область применения радиоспектроскопии будет продолжать ыстро расширяться.

Радиоспектроскопические методы сейчас применяются как основной пособ определения спинов ядер и связанных с ним магнитных (магнитых дипольных) и квадрупольных (электрических квадрупольных) моментов.

Магнитные моменты атомов определяются с большой точностью по етоду магнитного резонанса в атомных пучках.

Для молекул наиболее прямым способом получаются данные для оментов инерции и, следовательно, межатомных расстояний,— путем исследования чисто вращательных спектров в микроволновой области.

Из данных о штарковском расщеплении вращательных уровней со значительной точностью (до долей процента) определяются значения дипольных моментов молекул.

Специфическими данными, получаемыми радиоспектроскопическими методами, являются данные о внутримолекулярных полях на основе определения величины квадрупольного взаимодействия.

Также специфическими являются радиоспектроскопические данные о вращательных магнитных моментах молекул, получаемые путем изучения эффекта Зеемана на вращательных линиях. Наряду с данными, получающимися путем определения положения уровней энергии молекул, исходя из наблюдаемых частот спектральных линий, важная информация может быть получена путем измерения интенсивности и ширины спектральных линий.

Большое число выводов о свойствах твердых и жидких тел может быть сделано из исследований ядерного резонанса, парамагнитного резонанса и ферромагнитного резонанса.

Очень важной областью являются аналитические приложения радиоспектроскопических методов; последние лишь начинают применять для аналитических целей, однако несомненно, что радиоспектроскопия открывает новые перспективы для развития спектрального анализа.

Ленинградский гос. педагогический
институт
им. А. И. Герцена

В. Л. ГИНЗБУРГ и Г. П. МОТУЛЕВИЧ

ОБ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то, что оптические свойства металлов изучаются очень давно, в этой области нет еще достаточной ясности ни в экспериментальном, ни в теоретическом отношениях. Объясняется это прежде всего весьма распространенным непониманием задач металлооптики с точки зрения получения сведений, особенно ценных для электронной теории металлов. Обычно ограничиваются измерением коэффициента отражения от металлической поверхности при нормальном падении $r = 1 - A$, в то время как можно и нужно определять две характеризующие металл величины: $n_{эф}$ и $\varkappa_{эф}$ (см. ниже). Поэтому данные о $n_{эф}$ и $\varkappa_{эф}$ для типичных металлов имеются (в нужной области частот) лишь для Ag, Au и Cu, причем получены они в 1913 г. [1] и несомненно нуждаются по ряду причин в уточнении. Затруднения, встречавшиеся при обработке уже имеющихся данных, связаны с неучетом аномального характера скин-

эффекта в металлах. Этот момент недавно проанализирован в [2], но и в [2] при сравнении теории с опытом электроны проводимости считаются совершенно свободными (эффективная масса $m_{эф} = m = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$), причем их концентрация N определяется не из экспериментальных данных, а принимается, например, равной концентрации атомов N_a. Между тем основная ценность оптических исследований металлов связана как раз с возможностью определить концентрацию N на опыте. Осветить, с учетом сделанных замечаний, задачи и возможности металлооптики и является нашей целью.

Если при рассмотрении распространения света в металле можно пользоваться комплексной диэлектрической постоянной

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\frac{4\pi\sigma}{\omega} \equiv n - i\varkappa,$$

а это возможно, если длина свободного пробега в металле $l_0 \ll \delta$ — глубины скин-слоя, то применимы известные формулы для A, n и $\varkappa$ [3]. Если l_0 сравнимо или больше δ, то скин-эффект является аномальным [2, 4—7], и при вычислении поля и потерь в металле, вообще говоря, нельзя использовать понятие о $\varepsilon'(\omega)$. Однако отражение света от металла и в этом случае определяется одной комплексной величиной — поверхностным импеданцем Z. При этом

$$Z = \frac{4\pi}{c}\left[\frac{E_x}{H_y}\right]_0 = \frac{4\pi}{c\sqrt{\varepsilon'_{эф}}},$$

где компоненты полей **E** и **H** берутся на поверхности металла, а определяемая этим соотношением величина

$$\varepsilon'_{эф} = \varepsilon_{эф} - i\frac{4\pi\sigma_{эф}}{\omega} \equiv (n_{эф} - i\varkappa_{эф})^2$$

(введением величины Z можно ограничиться только при выполняющемся обычном условии $|\varepsilon'_{эф}| \gg 1$).

Для вычисления ε' или $\varepsilon'_{эф}$ нужно обратиться к электронной теории. В докладе проведено соответствующее рассмотрение этого вопроса в предположении о сферичности поверхности Ферми и получены формулы, связывающие n и $\varkappa$, а также $n_{эф}$ и $\varkappa_{эф}$ с концентрацией свободных электронов N, скоростью на поверхности Ферми v_0 и числом соударений ν_0. Более подробно об этом см. [2, 8].

Следует отметить, что если имеется область частот, удовлетворяющая условию:

$$\omega_0^2 \gg \omega^2 \gg \nu_0^2, \qquad (1)$$

где ω_0 — частота, отвечающая границе внутреннего фотоэффекта, то независимо от того, имеет место нормальный или аномальный скин-эффект, мы с хорошей точностью можем считать, что

$$N = \frac{|\varepsilon|\, m\omega^2}{4\pi e^2} \approx \frac{m\omega^2 \sin^2\varphi_0 \operatorname{tg}^2\varphi_0}{4\pi e^2} = 1{,}12 \cdot 10^{21}\,\frac{\sin^2\varphi_0 \operatorname{tg}^2\varphi_0}{\lambda^2}, \qquad (2)$$

где λ — длина волны в микронах, а φ_0 — главный угол падения. Таким образом, измерение φ_0 в области, где выполняется квадратичная зависимость N от $1/\lambda$, позволяет определить N, причем этот способ является самым надежным из возможных.

Второй параметр, который нужно определить на опыте, это v_0. Для этой цели можно воспользоваться измерениями электронной части тепло-

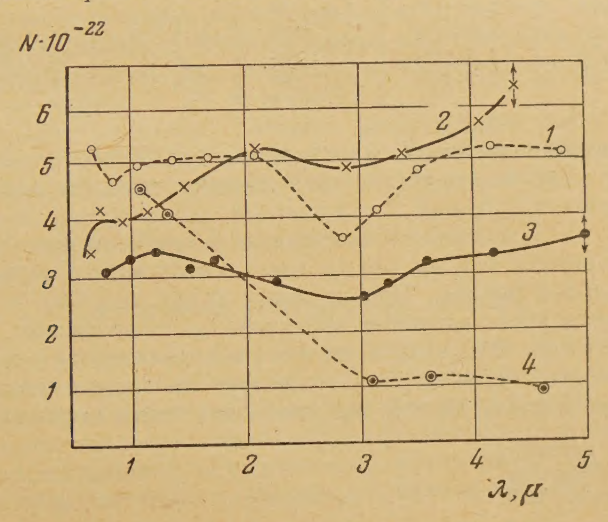
емкости, так как

$$v_0 = \pi k \sqrt{\frac{N}{\gamma}} = 1{,}44 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{N}{\gamma}},$$

где $\gamma = C^{(e)}/T$, $C^{(e)}$ — электронная часть теплоемкости металла, которую можно измерять в области низких температур. Зная параметры N и v_0, можно провести сравнение теории с опытом.

Ознакомление с экспериментальными данными по измерениям оптических свойств металлов показывает, что большинство работ относится к измерениям коэффициента поглощения A при нормальном падении для разных температур [2, 9, 10]. Эти измерения дают только одно соотношение между n и $\varkappa$, из которого нельзя определить N. Единственный вывод, который может быть сделан из этих работ, состоит в том, что теория нормального скин-эффекта дает слишком малые значения для A, причем расхождение между теорией и экспериментом сильно увеличивается при понижении температуры. Учет аномального скин-эффекта при предположении о диффузном рассеянии электронов от поверхности металла приводит к значительно лучшему согласию теории с опытом.

Другая часть работ относится к определению n и $\varkappa$. В видимой и ультрафиолетовой областях эти параметры определяют при помощи поляризатора, анализатора и компенсатора. Для данного угла падения φ



Зависимость концентрации свободных электронов от длины волны для некоторых металлов: *I* — золото, *II* — серебро, *III* — медь, полученная катодным напылением, *IV* — медь, полученная гальваническим осаждением

измеряют разность фаз Δ для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения, и определяют направление восстановленной поляризации [11—12]. В инфракрасной области измеряют либо главный угол φ_0 и главный азимут ψ_0 [1], либо отношение коэффициентов отражения для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения [13—14]. Так как частота ω_0 лежит обычно или в видимой, или в близкой инфракрасной области, то необходимо иметь данные о n и $\varkappa$ в инфракрасной области, причем, исследуя зависимость $\sin\varphi_0 \operatorname{tg}\varphi_0$ от λ и от T, нужно убедиться, что измерения проводятся в области, в которой выполнено неравенство (1). Однако данные о n и $\varkappa$ в инфракрасной области весьма малочисленны. Наиболее подробно оптические константы некоторых металлов в области до 4—4,5 μ

исследованы в работе [1]. К сожалению, авторы этой работы исследовали металлические зеркала, полученные при помощи гальванического осаждения или катодного напыления. Нет уверенности в том, что свойства массивного металла будут совпадать со свойствами полученных таким образом металлических пленок.

Результаты обработки данных этой работы приведены в таблице и на рисунке, где по оси ординат отложено значение N, вычисленное по формуле (2). Из рисунка видно, что желательно проводить эксперимент в большом интервале λ (в сторону более длинных λ), для того чтобы можно было уверенно выбрать область, в которой N, определенное по формуле (2), не зависело бы от λ. Помещенные в таблице данные для Au, Ag и Cu взяты из работы [1] (указаны средние значения для трех наибольших λ). Для Sn использованы данные [11], относящиеся к видимой части спектра и по ряду причин мало пригодные для использования формулы (2).

Константы некоторых металлов, полученные из оптических измерений

Элемент	N_a	N согласно (2)	γ, эрг см$^{-3}$ град$^{-2}$ из [16]	v_0, см сек$^{-1}$
Au	$5,9\cdot10^{22}$	$5,2\cdot10^{22}$	—	—
Ag	$5,9\cdot10^{22}$	$5,7\cdot10^{22}$	$6,3\cdot10^{2}$	$1,4\cdot10^{8}$
Cu	$8,4\cdot10^{22}$	$3,3\cdot10^{22}$	$1,0\cdot10^{3}$	$8,3\cdot10^{7}$
Sn	$3,7\cdot10^{22}$	$6,2\cdot10^{22}$	$9,0\cdot10^{2}$	$1,2\cdot10^{8}$

Заметим, что значение N, очень важное для теории сверхпроводимости [5, 15], не известно с достаточной надежностью ни для одного сверхпроводника.

Как ясно из сказанного, современных экспериментальных данных о n и $\varkappa$ по существу совсем нет, и здесь открывается широкое поле для экспериментальной работы. Что касается задач теории, то важнейшими из них являются учет квантовых эффектов (это существенно, если $\hbar\omega \gtrsim kT$, где T — температура металла), а также учет анизотропии и влияния смешанной проводимости, т. е., по существу, выяснение возможностей переноса количественной теории на многовалентные металлы.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Försterling K., Freedericks V., Ann. d. Phys., 40, 201 (1913).
2. Dingle R. B., Physica, 19, 311, 348, 729, 1187 (1953).
3. Волькенштейн М. В., Молекулярная оптика, § 21.— ГТТИ, М.— Л., 1951.
4. Reuter G., Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., 195, 336 (1948).
5. Гинзбург В. Л., УФН, 42, 333 (1950).
6. Sondheimer E. H., Adv. in Physics, 1, 1 (1952).
7. Holstein T., Phys. Rev., 88, 1427 (1952).
8. Гинзбург В. Л., ДАН СССР, 97, 999 (1954).
9. Weiss K., Ann. d. Phys., 2, 1 (1948).
10. Ramanathan K. G., Proc. Phys. Soc., A65, 532 (1952).
11. Ерохин П., Ann. d. Phys., 39, 213 (1912).
12. Kent C. V., Phys. Rev., 14, 459 (1919).
13. Avery D. G., Proc. Phys. Soc., 65B, 425 (1952).
14. Hodgson J. N., Proc. Phys. Soc., 67B, 269 (1954).
15. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, 21, 979 (1951).
16. Burton E. F. a. oth., Phenomena at the Temperatures of Liquid Helium.—1940.

И. С. АБРАМСОН и С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Последние годы характеризуются быстрым развитием фотоэлектрических методов спектрального анализа. Достоинства фотоэлектрических методов анализа общеизвестны: это — существенное убыстрение анализа, повышение его точности и автоматизация процесса анализа. Часто основное достоинство фотоэлектрических методов видят только в повышении скорости анализа и его автоматизации. Это неверно — особенно большое практическое значение имеет повышение точности анализа. Существующие фотографические, а тем более визуальные методы анализа, давая точность определений порядка 3—5% от измеряемого содержания, не могут, как правило, обеспечить достаточную для практики точность определения элементов, содержащихся в концентрациях более 10%. Фотоэлектрические методы, достигающие точности порядка 0,5% от измеряемого содержания, позволяют решить эту задачу и, таким образом, дают возможность очень существенно расширить область применения спектрального анализа.

Фотоэлектрические методы анализа, как сказано, находятся сейчас в стадии интенсивной разработки. Отнюдь нельзя считать, что уже найдены вполне удачные решения всех возникающих задач. Однако в настоящее время представляется целесообразным на основании уже имеющегося опыта сформулировать ряд вопросов, относящихся к действию фотоэлектрических установок и их разработке.

Каждая фотоэлектрическая система регистрации спектров состоит из четырех звеньев: источника возбуждения спектра, спектрального аппарата, фотоэлектрического приемника излучения и схемы регистрации фототока. В фотоэлектрических системах в большей степени, чем где бы то ни было, эти звенья связаны между собой.

1. Источники возбуждения спектра

К источникам возбуждения в фотоэлектрических системах предъявляют особо высокие требования в смысле воспроизводимости условий возбуждения спектра. Действительно, при фотографических, а тем более визуальных методах анализа, когда ошибка фотометрирования $\sigma_{\text{фот}}$ составляет 3—4%, ошибка анализа, обусловленная источником $\sigma_{\text{ист}}$, может достигать 2—3% без существенного ухудшения точности анализа в целом. Так, например, если $\sigma_{\text{фот}} = 3\%$, $\sigma_{\text{ист}} = 2\%$, то $\sigma_{\text{ан}} = \sqrt{\sigma_{\text{фот}}^2 + \sigma_{\text{ист}}^2} \approx 3{,}5\%$. При желании достичь точности 0,5% вносимая источником ошибка не должна превышать 0,3—0,4%.

Сейчас имеются все основания утверждать, что современные источники возбуждения спектра обеспечивают весьма высокую воспроизводимость условий возбуждения атомов и основной причиной нестабильности источника является нестабильность условий поступления вещества в разряд. Наиболее воспроизводимы условия поступления вещества в искре, наименее — в дуге из-за чрезвычайно бурного протекания процессов на электродах.

К сожалению, использование искры приводит к серьезным затруднениям, так как искра вызывает очень большие электрические помехи, затрудняющие работу электронных схем регистрации и, что более важно, дает мало света. Искровой разряд фактически длится очень малую долю общего времени экспозиции:

$$\tau \approx 2\pi \sqrt{CL}\, n f T,$$

где C и L — емкость и самоиндукция искрового контура, n — число эффективных колебаний в цуге, f — число цугов в секунду и T — время экспозиции. При $C = 0{,}01$ μF, $L = 25$ μH, $n = 3$, $f = 100$, $\tau \approx 10^{-3}$ T.

В некоторой степени это компенсируется большей яркостью искрового разряда. Яркость разряда может быть оценена величиной $I \approx e^{-\frac{E}{kT}}$. Для $T_{дуги} \approx 5000°$, $T_{иск} \approx 10\,000°$, $E \approx 4$eV имеем $I_{иск} / I_{дуги} \approx$ $\approx 10^2$. Таким образом искра дает за одно и то же время экспозиции примерно в 10 раз меньше света, чем дуга. Как показывает опыт работ Физического института АН СССР и лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР, можно значительно ускорить процессы на электродах дуги, если пользоваться прерывистой дугой, т. е. перемежая горение дуги более или менее длительными паузами, а в некоторых случаях (с целью уменьшить интенсивность процессов окисления) работая с дугой, помещенной в атмосферу азота.

Такой источник, повидимому, и является наиболее благоприятным для фотоэлектрических методик спектрального анализа.

Схемы генераторов с электронным управлением для питания дуги были впервые разработаны в лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР (И. С. Абрамсон) и в дальнейшем дополнены и развиты в направлении использования их в режимах прерывистой дуги в Физическом институте АН СССР (Л. С. Шелков и А. И. Шурыгин). Длительная работа с такими схемами (в течение 5 лет) полностью подтвердила целесообразность их применения для спектрального анализа.

Блок-схема последнего варианта генератора, разработанного лабораторией Комиссии по спектроскопии АН СССР, показана на рис. 1.

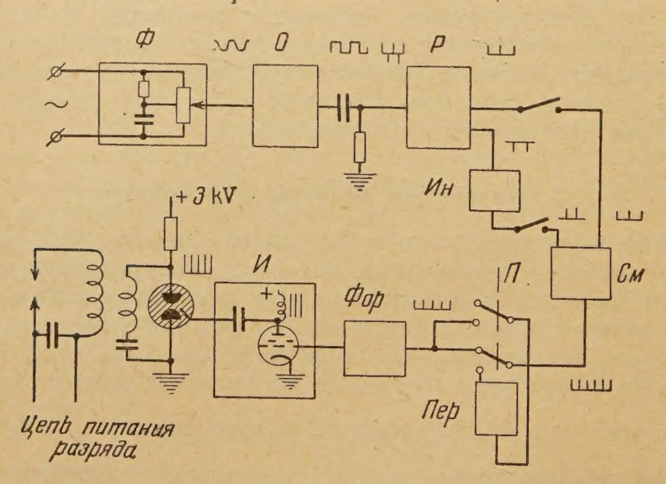


Рис. 1. Блок-схема генератора с электронным управлением поджига

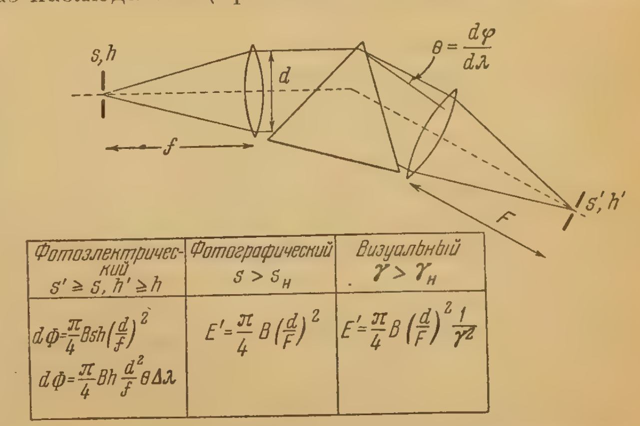
Схема работает следующим образом. Переменное напряжение сетевой частоты поступает на фазовращатель *Ф* гониометрического типа и далее на ограничительный каскад *О*, преобразующий входные колебания синусоидальной формы в прямоугольные. Эти колебания дифференцируются *RC*-цепью; получающиеся положительные и отрицательные импульсы разделяются каскадом *Р*: положительные импульсы поступают непосредственно в смеситель *См*, а отрицательные — сначала инвертируются каскадом *Ин*, а затем также поступают в смеситель. Далее импульсы через переключатель *П* попадают либо на формирующий каскад *Фор* непосредственно, либо проходя предварительно через пересчетную схему *Пер*. Каскад *Фор* формирует отрицательные импульсы с крутым передним фронтом. Далее следует каскад *И*, генерирующий поджигающие

импульсы для питания тригатрона. Каскад представляет собой тетрод типа Г-807, нормально отпертый, причем в его анодной цепи включена значительная индуктивность (1 Н). При поступлении на сетку отрицательных импульсов анодный ток резко обрывается и на индуктивности в анодной цепи возникает импульс экстранапряжения, достигающий 5—7 kV; этот импульс уверенно поджигает тригатрон. Схема обеспечивает ряд режимов источника света: разряд переменного тока, пульсирующий разряд постоянного тока любого направления и прерывистый режим с регулируемым делением от 1 : 2 до 1 : 16. Фаза момента начала разряда может регулироваться плавно в пределах 180° относительно фазы питающей сети. Новые элементы схемы, отличающие ее от ранее описанной,— в частности: гониометрический фазовращатель, схема поджигания тригатрона при помощи каскада с индуктивной нагрузкой вместо ранее использованного тиратрона,— повышают надежность работы генератора. Работа с генератором показала, что он обладает весьма хорошей электрической и спектральной стабильностью.

Специальные исследования, выполненные в Физическом институте АН СССР С. М. Райским и Л. С. Шелковым, показали, что при тщательном подборе режима разряда (силы тока, скважности, полярности, материала и формы противоэлектрода) для данного типа проб может быть достигнут весьма благоприятный эффект в отношении точности анализа.

2. Спектральный аппарат

Энергетические характеристики спектральных аппаратов, применяемых при фотоэлектрических методах измерения, отличаются от характеристик спектральных аппаратов, применяемых при фотографической и визуальной регистрации спектра. Объясняется это тем, что фотоэлектрические приемники реагируют на световой поток, а не на освещенность, как фотопластинка и глаз наблюдателя (при не слишком малых размерах изображения). Поэтому светосила прибора для фотоэлектрических измерений определяется другими параметрами прибора, нежели светосила спектрографа или спектроскопа. Соответствующее сравнение дано на рис. 2 (таблица).



Фотоэлектрический $s' \geq s$, $h' \geq h$	Фотографический $s > s_н$	Визуальный $\gamma > \gamma_н$
$d\Phi=\frac{\pi}{4}Bsh\left(\frac{d}{f}\right)^2$ $d\Phi=\frac{\pi}{4}Bh\frac{d^2}{f}\theta\Delta\lambda$	$E'=\frac{\pi}{4}B\left(\frac{d}{F}\right)^2$	$E'=\frac{\pi}{4}B\left(\frac{d}{F}\right)^2\frac{1}{\gamma^2}$

Рис. 2. Сопоставление энергетических характеристик спектрального аппарата при фотоэлектрическом, фотографическом и визуальном методах регистрации спектра

Таким образом, светосила фотоэлектрического прибора определяется площадью входной щели и апертурой коллиматора, тогда как в случае фотографической и визуальной регистрации площадь щели не имеет значения и важна апертура камерной трубы. Рассмотрим, как влияет дисперсия прибора. В случае фотографической и визуальной регистрации дисперсия (для линейчатого спектра) не влияет на светосилу прибора, в случае же фотоэлектрической регистрации дисперсия определяет ширину входной щели s.

Пусть ближайшая мешающая линия расположена на расстоянии $\Delta\lambda$ (в Å); тогда нужно, чтобы изображение щели было $s' \leqslant \Delta\lambda\theta F$, но $s' = sF/f$. Следовательно,

$$d\Phi = \frac{\pi}{4} Bh \frac{d^2}{f} \theta\Delta\lambda,$$

где θ — угловая дисперсия (в радианах на Å), т. е. выгодно работат с приборами с большой угловой дисперсией. Этот результат ясен и бе вычислений: увеличение угловой дисперсии, увеличивая расстояние межд линиями, позволяет увеличить ширину входной щели; увеличение ли нейной дисперсии за счет F не дает выигрыша, так как пропорциональн с увеличением расстояния между линиями увеличивается ширина изобра жения линии, а потому увеличивать ширину щел ли нельзя. Зависимост от f, а не от f^2 такж ясна: увеличение f в m раз уменьшает в m^2 ра поток, но при неизмен ном F в m раз умень шается s', следователь но, можно в m раз уве личить s; при равно плечем приборе увели чение f сопровождаетс одинаковым увеличени ем F при неизменном s', т. е. также позволяет увеличить s благодаря увеличению линейно дисперсии.

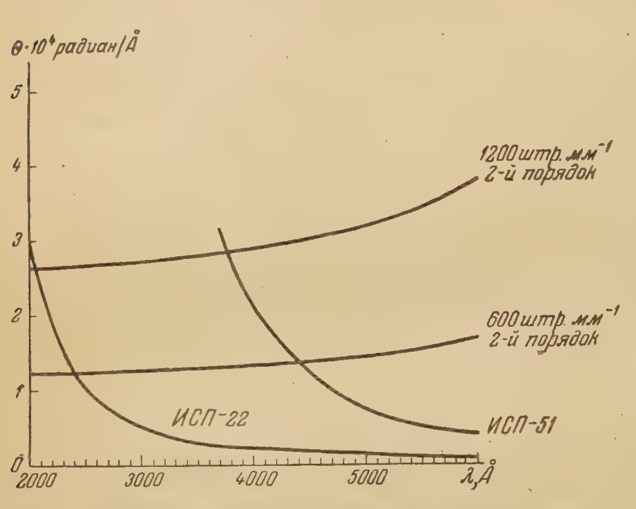


Рис. 3. Сопоставление угловой дисперсии диффракционных решеток с 1200 и 600 штр мм$^{-1}$, кварцевой 60°-ной призмы (прибор ИСП-22) и трехпризменной стеклянной системы (прибор ИСП-51)

Возникает вопрос — что же выгоднее применять в качестве диспергирующей системы с целью получения максимальной угловой дисперсии: диффракционную решетку или призмы? На рис. 3 сравнены угловые дисперсии, даваемые диффракционными решетками с 1200 и 600 штр мм$^{-1}$ во втором порядке (по схеме Игля), 60°-ной кварцевой призмой (ИСП-22) и трехпризменной стеклянной системой (ИСП-51). Из рис. 3 следует, что решетка 1200 штр мм$^{-1}$ имеет преимущество перед призменными системами во всей области спектра 2000÷6000 Å, решетка 600 штр мм$^{-1}$ уступает призменным системам лишь в области 2000÷2400 Å и 3700÷4300 Å. Таким образом, решетка дает выигрыш в угловой дисперсии практически во всех интересных для спектрального анализа случаях. Кроме того, применение решетки позволяет, как правило, в особенности в ультрафиолетовой области спектра, осуществить бо́льшую площадь действующего отверстия прибора по сравнению с призмами.

Несколько замечаний относительно освещения щели спектрального аппарата: при работе по фотографическому и визуальному методам необходимо иметь однородное освещение щели по высоте, поэтому в этих случаях отказываются от резкого отображения источника на щели; при фотоэлектрической регистрации спектра это ограничение отпадает. Схема освещения щели спектрального аппарата и приемника света, обладающая рядом достоинств, изображена на рис. 4.

Первый конденсор (*1*) резко отображает источник на щели, второй конденсор (*2*) изображает плоскость первого конденсора на входном зрачке прибора (обычно это объектив коллиматора или грань призмы) и служит для устранения виньетирования при перемещении изображения источника по щели. Линза (*3*) отображает входной зрачок прибора или, в ко

нечном счете, равномерно освещенную поверхность первого конденсора на поверхность фотокатода приемника; этим обеспечивается равномерное освещение постоянного участка фотокатода, что очень важно, так как поверхность фотокатода неоднородна по чувствительности и перемещение пучка по ней при перемещении источника сказывается очень неблагоприятно. Так как яркость изображения источника на щели не зависит от масштаба, выгодно отображать источник на щели в увеличенном размере. Необходимо, однако, чтобы высота щели была больше величины изображения источника света, т. е. чтобы это изображение могло перемещаться при перемещении разряда по электродам.

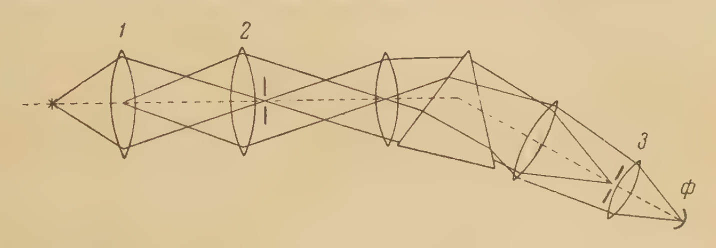


Рис. 4. Схема освещения щели спектрального аппарата при фотоэлектрической регистрации спектра: *1* и *2* — первый и второй конденсоры, *3* — линза, *Ф* — фотокатод

При перемещении разряда эта схема имеет, повидимому, некоторые преимущества перед обычным трехлинзовым конденсором.

Следует отметить,что перемещение источника разряда по электродам вызывает очень серьезные осложнения в работе фотоэлектрических схем, поэтому правильный выбор условий освещения щели спектрального аппарата и катода приемника света имеет первостепенное значение.

3. Фотоэлектрические приемники

В настоящее время применяются три типа приемников: счетчики фотонов, фотоэлементы, фотоумножители. Применимость их для целей фотоэлектрического спектрального анализа определяется величиной чувствительности, спектральной областью чувствительности, стабильностью чувствительности и способами регистрации фототока.

Чувствительность фотоэлектрических приемников определяется необходимостью превышения сигнала над шумом, определяемым «фоном» счетчика $N_{ф}$ или темновым током фотоумножителя и фотоэлемента $I_{т}$. При этом очевидно, что важна не абсолютная величина $N_{ф}$ или $I_{т}$, а величина флюктуаций этих параметров. Если бы $N_{ф}$ или $I_{т}$ оставались все время постоянными, то их можно было бы просто вычитать из результата измерения. Наличие флюктуаций приводит к тому, что критерием наличия сигнала надо принимать соотношение $N_{с} \geqslant 3\sigma(N_{с+ф} - N_{ф})$ для счетчиков и $I_{с} \geqslant 3\sigma(I_{с+т} - I_{т})$ для фотоэлементов и фотоумножителей, где σ — среднее квадратичное отклонение величины, стоящей в скобках.

Для случая счетчиков:

$$3\sigma(N_{с+ф} - N_{ф}) = 3\sqrt{\sigma^2(N_{с} + N_{ф}) + \sigma^2(N_{ф})} = 3\sqrt{\sigma^2(N_{с}) + \sigma^2(N_{ф}) + \sigma^2(N_{ф})} \approx 5\sigma(N_{ф}).$$

Так как $(\sigma)N = \sqrt{N}$, то чувствительность счетчика определяется условием $N_{с} \geqslant 5\sqrt{N_{ф}}$. Введем время наблюдения τ и скорость счета (число импульсов в минуту) для сигнала и фона — $n_{с}$ и $n_{ф}$; тогда $N_{с} = \tau n_{с}$, $N_{ф} = \tau n_{ф}$ и, следовательно, граница чувствительности $n_{с} \geqslant 5\left(\frac{n_{ф}}{\tau}\right)^{1/2}$.

Если принять для технических измерений $n_{ф} \approx 5$ имп мин$^{-1}$, $\tau \approx 1$ мин,

квантовый выход катода счетчика $\alpha \approx 10^{-3}$, то $Ч_{сч} = 2 \cdot 10^2$ квант сек$^{-1} \approx$ $\approx 10^{-9}$ эрг сек$^{-1}$.

Для случая фотоумножителя:

$$I_с \geqslant 5\sigma I_т; \quad \sigma I_т = \sqrt{2e(2B+1)M\Delta f I_т}.$$

Принимая $M \approx 10^5$, $I_т \approx 10^{-9}$ A, $\Delta f \approx \frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{50}$, получим $I_c \geqslant 5 \cdot 10^{-12}$ A. При чувствительности фотоумножителя 5 A lm^{-1} $Ч_{фу} \approx 2 \cdot 10^3$ квант сек$^{-1} \approx$ $\approx 10^{-8}$ эрг сек$^{-1}$, т. е. чувствительность счетчика в технических условиях выше чувствительности фотоумножителя*.

Для фотоэлектрического спектрального анализа важно не только констатировать наличие сигнала, но и измерять его с большой точностью. Если мы рассмотрим счетчики и фотоумножители под этим углом зрения, то мы придем к другому результату.

Точность измерений в случае счетчика можно характеризовать величиной $R = \sigma(N)/N$ и в случае фотоумножителя — величиной $R = \sigma(I)/I$, где N и I — среднее значение измеряемой величины, а $\sigma(N)$ и $\sigma(I)$ — средние флюктуации этих величин. Для счетчика $\sigma(N) = \sqrt{N}$ и $R = \frac{1}{\sqrt{N}}$. Чтобы ошибка измерений была не больше 1 %, надо набрать $N \approx 10^4$ имп. Принимая квантовый выход $\alpha \approx 10^{-3}$, получим, что за время экспозиции надо зарегистрировать 10^7 квант; при $\lambda = 3000$ Å это соответствует энергии $E = 6 \cdot 10^{-5}$ эрг.

Для фотоумножителя

$$\sigma(I) = \sqrt{2e(2B+1)M\Delta f I}.$$

Полагая $\Delta f \approx \frac{1}{\tau}$, получим $R = \sqrt{\frac{eM}{\tau I}}$, но $I = eMn$, где n — число электронов, вырванных светом за 1 сек. Следовательно,

$$R = \sqrt{\frac{1}{\tau n}} = \frac{1}{\sqrt{N}},$$

где $N = \tau n$ — число вырванных из фотокатода электронов за время экспозиции, т. е. R имеет тот же вид, что и в случае счетчика. Для фотоумножителя, однако, квантовый выход катода примерно в 100 раз больше, чем для счетчика, т. е. $\alpha \approx 10^{-1}$. Следовательно, требуя, чтобы ошибка измерений не превышала 1 %, можно измерять $E \approx 6 \cdot 10^{-7}$ эрг. При $\tau \approx 50$ сек это соответствует $\Phi \approx 10^{-12}$ lm. Для обычных условий работы ($\Phi \approx 10^{-8}$—10^{-10} lm) статистическая ошибка, вносимая фотоумножителем, может не приниматься в расчет. Со счетчиками мы обычно работаем, повидимому, при потоках $\Phi \approx 10^{-10}$ lm, т. е. статистическая ошибка играет уже существенную роль в общей ошибке анализа. Значительно уменьшить эту ошибку путем увеличения светового потока, повидимому, нельзя. Например, в установках, разработанных Физическим институтом АН СССР, фактическое время экспозиции (учитывая скважность источника) составляет около 3 сек, следовательно, скорость счета для получения $R \approx 1\%$ должна составлять $3 \cdot 10^3$ имп сек$^{-1}$. При этих и бо́льших скоростях счета, как показали измерения Л. С. Шелкова, счетчики начинают работать нестабильно, а пересчетные схемы, учитывая необходимость разрешения близких по времени импульсов, становятся сложными.

* Следует подчеркнуть, что речь идет об оценке чувствительности счетчиков фотонов и фотоумножителей в условиях технических измерений. Специально выбирая используемые экземпляры приемников, снижая шумы глубоким охлаждением, увеличивая время наблюдения и т. д., можно существенно повысить чувствительность обоих типов приемников. Однако, как правило, это осуществимо лишь в условиях лабораторий, а не в технических установках.

Это заставляет в настоящее время ограничивать применение счетчи-
ов измерением малых концентраций элементов, когда требования к точ-
ости измерений не так велики. Недостатком счетчиков является также
граниченная область их спектральной чувствительности.

Наиболее распространенным приемником являются в настоящее
ремя фотоумножители. Однако их применение связано с серьезными
рудностями: фотоумножители обнаруживают наличие «утомления» при
егистрации еще сравнительно небольших световых потоков и обладают
тносительно большим темновым током. Значительно более стабильны,
эм фотоумножители, и несколько более выгодны в смысле соотношения
игнал — темновой ток фотоэлементы. Однако и у них имеются весьма
ерьезные недостатки — они обладают малой чувствительностью и предъ-
вляют высокие требования к изоляции входной цепи.

4. Схемы регистрации фототока

Схемы регистрации, используемые в фотоэлектрических установках,
тличаются большим разнообразием, обусловленным широкими воз-
южностями, которые предоставляет исследователю современная элек-
роника. Все эти схемы устроены таким образом, что они измеряют не мгно-
енное значение светового потока от измеряемых линий спектра, а значе-
ие, усредненное за более или менее дли-
ельный промежуток времени (обычно
0 ÷ 100 сек). Получение данных, усред-
енных за определенный интервал време-
и, необходимо для уменьшения разбро-
а результатов измерения, вызванного
епостоянством мгновенного значения све-
ового потока от источника и флюктуа-
иями фототока. Обычно в фотоэлектри-
еских системах для усреднения исполь-
уются интегрирующие RC-цепи, постоян-
ная времени которых много больше про-
олжительности экспозиции. При этом
можно поступать двояким образом: либо
непосредственно заряжать конденсатор
фототоком фотоэлемента или фотоумножи-
теля (рис. 5,*а*), либо предварительно
усилить этот фототок (рис. 5,*б*). Оба эти
способа имеют свои достоинства и недо-
статки. При непосредственном накопле-
нии основные недостатки следующие: при
использовании фотоэлемента очень мала
величина заряда, накапливаемого на кон-
денсаторе; при реальных значениях све-
тового потока $e \approx 5 \cdot 10^{-12} \div 1 \cdot 10^{-10}$ С.
Чтобы измерять такие малые заряды, надо прибегать к специальным элек-
трометрическим схемам. До сих пор для этой цели использовались элек-
трометрические усилители постоянного тока. Эти усилители, однако, очень
неудобны в эксплуатации — они дрейфуют, требуют тщательного под-
бора ламп и точной стабилизации питания. Если применять фотоумно-
жители, то заряд на конденсаторе составляет $e \approx 10^{-7} \div 10^{-5}$ С. Этот заряд
измерять значительно легче. Однако здесь имеется своя трудность: фото-
умножители обладают большим темновым током, следовательно, его надо
компенсировать. Так как темновой ток мало стабилен, то его компенсация
с заданной точностью оказывается весьма нелегкой.

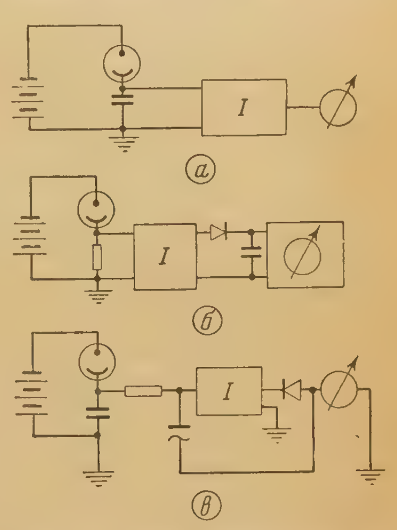


Рис. 5. Схема регистрации фототока: *а* — с прямым накоплением на конденс аторе и последующим усилением, *б* — с предварительным усилением, *в* — с динамическим кондесатором

При работе по второму способу — с предварительным усилением —
обе эти трудности отпадают. Так как излучение источника обычно промо-

дулировано, то усиление можно вести на переменном токе. Стабильност усиления при этом очень высока и отпадает необходимость в компенсаци темнового тока, так как его постоянная слагающая не пропускаетс усилителем*. Величина заряда на конденсаторе может быть при этом дове дена до относительно большой величины $e \approx 10^{-6} \div 10^{-4}$ С и его измерение н представляет труда.

Однако эта схема обладает своими недостатками: в приборе, предна значенном для одновременного определения нескольких элементов, над иметь соответственно несколько усилителей, что очень усложняет аппа ратуру. Нельзя менять частоту вспышек источника света в соответстви с требованиями аналитической задачи. Кроме того, схема сильнее реаги рует на электрические помехи от генератора. В первой схеме этих недо статков нет; в ней имеется всего один измерительный канал, который мож но поочередно подключать к нескольким конденсаторам. Наиболее чув ствительная к помехам часть схемы имеет на входе малый импеданц п переменному напряжению (относительно большая емкость), а процес измерения заряда можно вести при выключенном генераторе, т. е. эт схема менее чувствительна к помехам, нежели вторая**.

В известной степени достоинства всех перечисленных схем объеди няет схема с так называемым динамическим конденсатором, действи которого основано на принципе параметрической модуляции Л. И. Ман дельштама и Н. Д. Папалекси. Некоторые результаты по исследовани этой схемы будут приведены в докладе И. С. Абрамсона и Л. П. Ма лявкина; здесь уместно лишь отметить, что применение динамическог конденсатора позволяет построить электрометрическую схему (рис. 5,*в*) обладающую следующими особенностями: а) она не потребляет тока и может быть применена к измерению очень малых зарядов, что облегчае применение фотоэлементов в качестве приемников света; таким образо устраняется трудность, связанная с компенсацией темнового ток фотоумножителей; б) динамический конденсатор преобразует измеряемо постоянное напряжение на интегрирующем конденсаторе в переменно и усиление ведется по переменному току при помощи резонансног усилителя; это устраняет дрейф усилительной схемы, необходимост стабилизации питания и т. д. Все же достоинства схемы прямого на копления — наличие измерительного канала, нечувствительность к по мехам и т. д.— сохраняются. Это делает новую схему весьма перспек тивной для применения в фотоэлектрических установках.

Мы коснулись в нашем сообщении лишь некоторых вопросов, связан ных с фотоэлектрическими методами спектрального анализа. Имеетс ряд других очень важных и сложных вопросов, относящихся как к уж перечисленным областям — оптике, электронике, спектроскопии, та и к другим отраслям науки — металлургии, физической химии и т. д Это, например, способы вывода линии анализируемого элемента на выход ную щель спектрального аппарата, методы эталонирования, вопрос устранения влияния третьих элементов, получения проб повышенно однородности и другие. Развитие фотоэлектрических методов спектраль

---

* Флюктуации темнового тока, как показывает приведенный выше расчет, дл спектральных линий со световым потоком $10^{-6} \div 10^{-8}$ lm относительно малы и ими можн пренебречь.

** Существуют также схемы, в которых непосредственное измерение заряда, на копленного на интегрирующем конденсаторе, заменяется измерением разности време затрачиваемых на разряд конденсаторов цепи аналитической линии и линии сра нения до определенного значения напряжения. Эта разность времен пропорциональн логарифму отношения интенсивностей спектральных линий. Следовательно, схем работает с привычными для спектрального анализа величинами. В этих схемах изме рение малых зарядов заменяется измерением малых промежутков времени. Эти схем формально как будто бы лишены некоторых недостатков схем, перечисленных выш однако для них характерны дополнительные источники ошибок, лежащие в схем измерения времени и в необходимости строгого соблюдения напряжения срабатывания

ного анализа требует самой тесной кооперации ученых различных специальностей и только соединенные усилия многих исследователей могут привести к успеху. Вместе с тем широкое развитие и внедрение фотоэлектрических методов спектрального анализа является настолько благодарной целью, что ее достижение окупит все затраченные на это усилия.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
и
Комиссия по спектроскопии
при ОФМН АН СССР

В. К. ПРОКОФЬЕВ

НОВЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

За последние три года в СССР создана большая группа новых оригинальных спектральных приборов для научных исследований и использования в промышленных лабораториях для решения различных аналитических задач. Эти приборы имеются в образцах и небольших сериях. В первую очередь они установлены в лабораториях нового здания Московского государственного университета.

Следующие особенности отличают эти приборы от ранее выпускавшихся:

1) широкое использование диффракционных решеток; примерно в это же время у нас было налажено производство диффракционных решеток всех необходимых типов: в нашем распоряжении сейчас имеются вогнутые решетки, нарезанные на стекле, с радиусом кривизны 1 м, с числом штрихов 600 и 1200 на миллиметр; мы располагаем вогнутыми решетками радиуса кривизны 2 и 3 м, нарезанными на алюминиевом слое, с концентрацией интенсивности в нужном порядке спектра, с числом штрихов 600 и 1200 на миллиметр; в нашем распоряжении имеются также плоские решетки различных размеров с числом штрихов 600 и 1200 на миллиметр. Размер решеток с числом штрихов 600 на миллиметр доходит до 150×× 150 мм; эти плоские решетки также делаются с концентрацией интенсивности в нужных порядках спектра; мы располагаем также необходимыми типами эшелетт для приборов в инфракрасной области спектра;

2) введение в качестве приемников излучения фотоэлементов и фотоумножителей с соответствующими радиотехническими устройствами для регистрации спектров.

Вся работа промышленности по созданию новых спектральных приборов шла в тесном контакте и содружестве с работниками научно-исследовательских институтов и Комиссией по спектроскопии при АН СССР.

Разработанные новые приборы можно разбить на десять групп: 1) приборы вакуумной области спектра, 2) светосильные спектральные приборы, 3) приборы большой дисперсии и разрешающей способности, 4) интерференционные спектральные приборы, 5) спектральные приборы для визуального наблюдения, 6) спектрофотометры, 7) спектральные приборы инфракрасной области спектра, 8) генераторы возбуждения спектров, 9) приборы для изучения спектрограмм, 10) демонстрационные спектральные приборы.

Уже это простое перечисление групп приборов показывает, насколько широко охватываются различные области спектроскопических исследований этими новыми приборами. Рассмотрим кратко приборы отдельных групп.

1. Спектральные приборы для вакуумной области спектра

1) Дифракционный спектрограф (ДФС-6) со стеклянной решеткой, установленной по схеме косого падения, с радиусом кривизны в 1 м (рис. 1). Этот прибор предназначен для спектроскопических исследований в области 60 ÷ 2000 Å. Появление у нас такого прибора позволяет поставить широкое исследование спектров атомов и различных ионов в далекой вакуумной области. Прибор снабжен необходи-

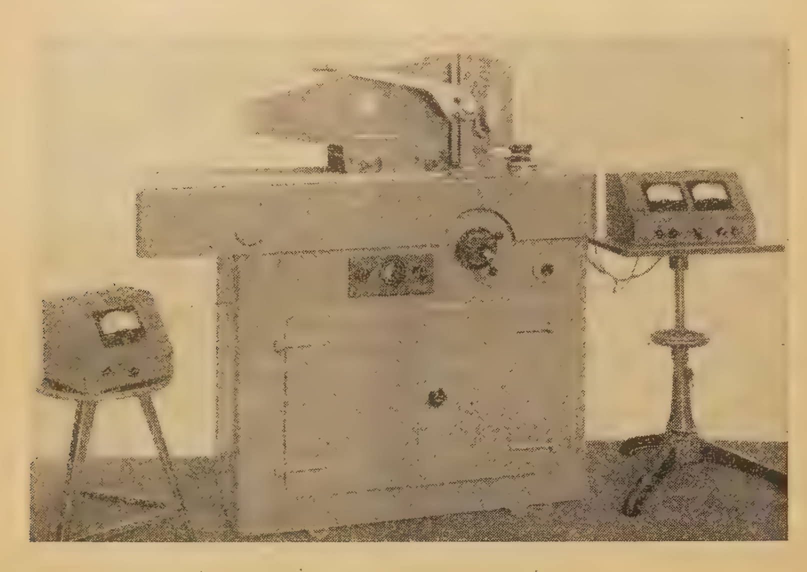


Рис. 1. Диффракционный спектрограф — ДФС-6

мыми принадлежностями для получения высокого вакуума, смонтированными в специальном столе, на котором установлен спектрограф. Для удобства работы все основные части спектрографа смонтированы на вертикальной доске, к которой прижимается основной корпус спектрографа, откатывающийся на роликах. К основному фланцу прибора могут быть присоединены любые источники света.

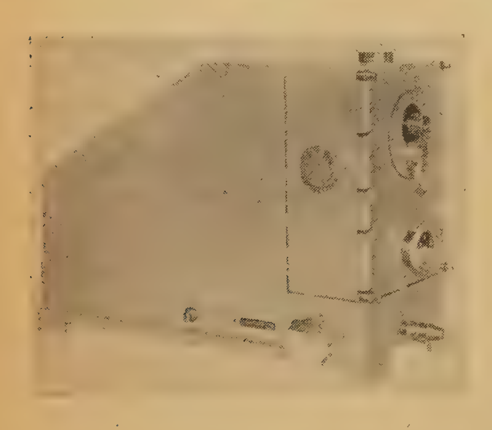


Рис. 2. Флуоритовый спектрограф

2) Флуоритовый спектрограф [1] представляет собой небольшой спектральный прибор с призмой и линзовой оптикой из естественного флуорита (рис. 2). Спектр располагается на кривой поверхности. Для повышения качества спектра объективы спектрографа (простые флуоритовые линзы) сделаны с параболическими поверхностями. Спектрограф дает хорошее качество спектра и рассчитан для фотографирования спектров до 1300 Å. Работа с таким спектрографом и полым катодом в качестве источника спектров позволила наблюдать неизвестную до сих пор группу линий ионизованного молибдена и весьма своеобразное действие ударов второго рода при свечении разряда в атмосфере аргона. Фотографирование спектров производилось на пленке, сенсибилизированной трансформаторным маслом. Кроме того, И. Р. Протас разработана специальная эмульсия для вакуумного ультрафиолета, более

чувствительная, чем известная шумановская. В области 1400 Å эта новая эмульсия требует для получения одного и того же почернения в 4—5 раз меньшую экспозицию, чем шумановская.

3) Флюоритовый монохроматор сконструирован как простой и двойной монохроматор [2]. В связи с тем, что естественный флуорит содержит в себе большое число включений, что приводит к появлению рассеянного света, было признано целесообразным в конструкции прибора предусмотреть получение сдвоенной монохроматизации. На рис. 3 показан внешний вид сдвоенного монохроматора. Оптическая система с линзовой оптикой собрана по схеме Ватсворта, позволяющей располагать всю оптическую систему двойного монохроматора в одном направлении.

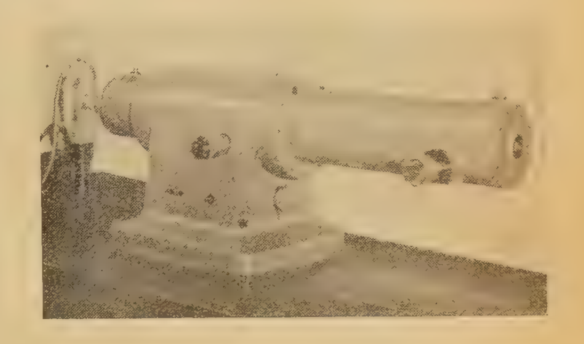


Рис. 3. Сдвоенный флуоритовый монохроматор

Прибор состоит из двух частей. В первой части, основной, собрана система первого монохроматора. За этой системой может быть расположен приемник радиации и тогда прибор работает как простой монохроматор. В случае необходимости вместо приемника радиации устанавливается вторая часть прибора, содержащая оптическую систему второго монохроматора. Обе части надежно скрепляются, позволяя создавать в них достаточную степень вакуума. На выходе второй части может быть установлен приемник радиации. Тогда вся система работает как двойной монохроматор. Следует отметить, что система двойного монохроматора дает несколько меньше света в крайней области. Поэтому предел пропускаемости такого прибора в виде двойного монохроматора ограничивается примерно 1400 Å.

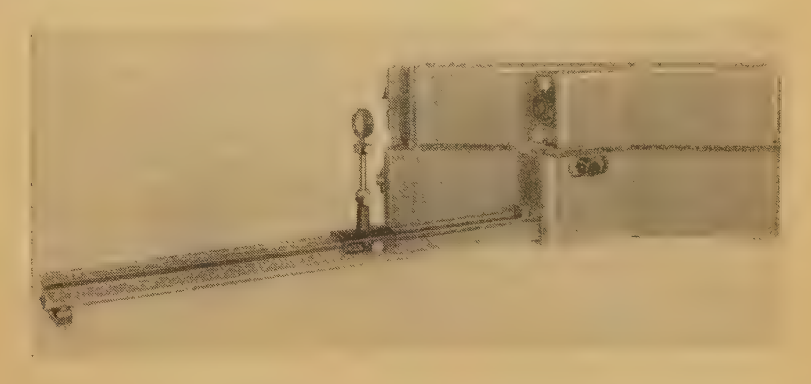


Рис. 4. Кварцевый спектрограф — ИСП-66

В качестве приемника радиации используется либо фотоумножитель с флуоресцирующим экраном (ФЭУ-19), либо счетчик фотонов с флуоритовым окном. Следует отметить, что использование счетчика фотонов выгоднее, так как позволяет принимать довольно слабое излучение. Вместе с тем использование фотоумножителя с флуоресцирующим экраном позволяет производить энергетические измерения по спектру. В частности, с этим прибором можно было уточнить распределение энергии в сплошном спектре свечения водородной лампы, сделанные ранее методом фотографического фотометрирования. Этот прибор в значительной степени

упрощает изучение спектров пропускания и отражения в коротковолновой области.

2. Светосильные спектральные приборы

До последнего времени нашей промышленностью выпускался светосильный стеклянный спектрограф ИСП-51, который нашел широкое при-

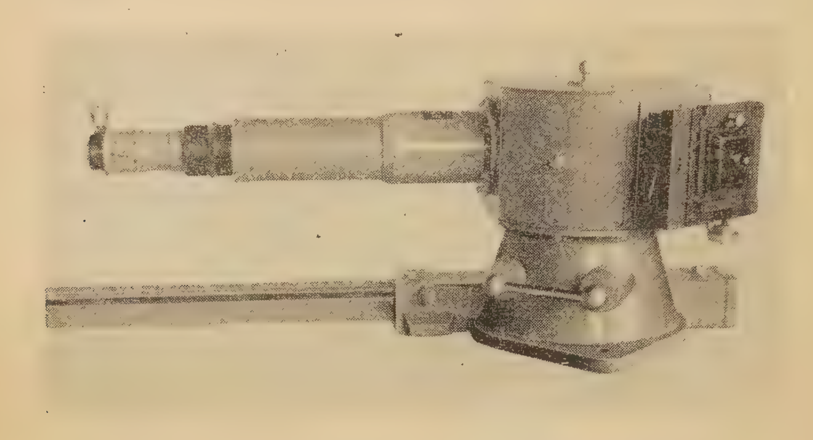


Рис. 5. Сверхсветосильный спектрограф (лабораторный вариант) — ИСП-26

менение в отечественной практике. Однако все время научно-исследовательские лаборатории испытывали недостаток вследствие отсутствия светосильных кварцевых спектрографов. В числе новых спектральных приборов имеется кварцевый спектрограф ИСП-66, выпущенный по оригинальной схеме со светосилой 1 : 4,6 с длиной спектра 90 мм (рис. 4). Этот спектрограф воспроизводит собой хорошо оправдавшуюся оптическую систему спектрографа ИСП-22. Однако в связи со значительным укорочением фокусных расстояний коллиматорное сферическое зеркало необходимо было сделать в виде внеосевого параболического зеркала. Выпуск спектрографа ИСП-66 с хорошим качеством спектра свидетельствует о том, что работники промышленности с успехом справились с очень трудной технологической задачей создания точных внеосевых параболических зеркал, обеспечивающих высокое качество спектра в ультрафиолетовой области. С созданием такого прибора мы имеем возможность проводить исследования слабых свечений в ультрафиолетовой области спектра (флуоресценции), а также изучение спек-



Рис. 6. Сверхсветосильный спектрограф (экспедиционный вариант)—ИСП-63

ров поглощения, используя для этой цели комплект принадлежностей для сследования спектров поглощения (КПС-4), специально выпущенный аводом.

В качестве второго прибора в этом разделе следует отметить стеклянный сверхсветосильный спектрограф с линзовой оптикой со светосилой : 0,7. Этот прибор позволяет исследовать слабое свечение флуорес-

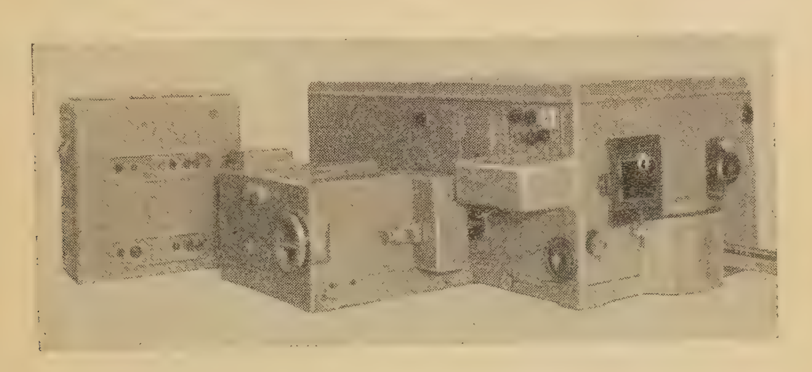


Рис. 7. Светосильный спектральный прибор с плоской диффракционной решеткой—ДФС-4

ценции в видимой области спектра, а также изучать спектр свечения ночного неба. Прибор выпущен в двух вариантах: лабораторный вариант ИСП-26 (рис. 5) приспособлен для работы в лабораториях и имеет характер обычного спектрографа и экспедиционный вариант ИСП-63 (рис. 6), установленный на горизонтальном круге, позволяющем производить наводку щели спектрографа на любой участок неба. Этот прибор имеет больших размеров стеклянную призму с базой свыше 100 мм и сложный стеклянный объектив типа микрообъектива. Несмотря на большие размеры оптики, прибор дает высокое качество спектра.

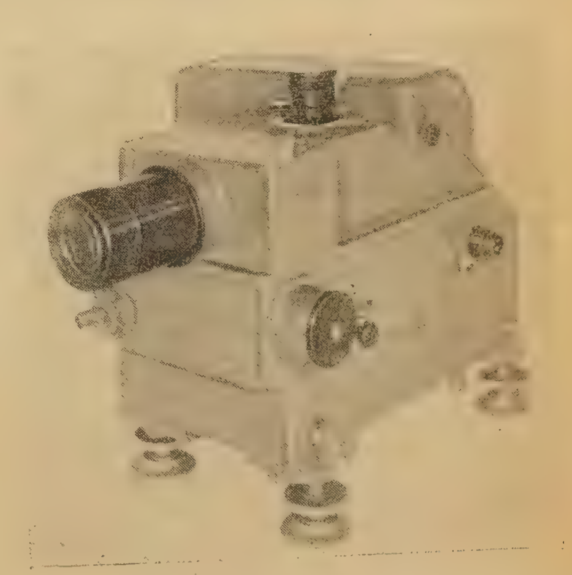


Рис. 8. Приспособление к спектрографу (выходной коллиматор) — ПС-381

Наконец, в этом разделе следует отметить оригинальный, очень светосильный (1 : 7,3) спектральный прибор с плоской диффракционной решеткой ДФС-4 (рис. 7). Этот прибор позволяет фотографировать спектр на плоскую пластинку, а также записывать спектр при помощи приема излучения на фотоумножитель ФЭУ-17, снабженный усилительной системой. После усиления спектр записывается зеркальным гальванометром на фотобумагу. Для получения возможности записи слабых спектров (например спектров комбинационного рассеяния) в приборе предусмотрены все возможности для получения максимального светового потока. Для этой цели прибор снабжен высокими входной и выходной щелями до 40 мм высотой, диффракционной решеткой в 600 штрихов на миллиметр

с максимальной площадью 150 × 150 мм и концентрацией интенсивност в решетке в видимой области спектра. Фокусное расстояние объектив прибора 1200 мм. Прибор дает линейную дисперсию 13,5 Å мм$^{-1}$. Така оптическая система прибора позволяет регистрировать спектры комбина ционного рассеяния и записывать их в течение 15 мин. Следует заметить что фотографическая регистрация таких спектров занимает не менее часа

Прибор имеет сменную плоскую решетку 1200 штр мм$^{-1}$. С этой решет кой светосила прибора несколько меньше — 1 : 10,4, линейная дисперси достигает 6,5 Å мм$^{-1}$.

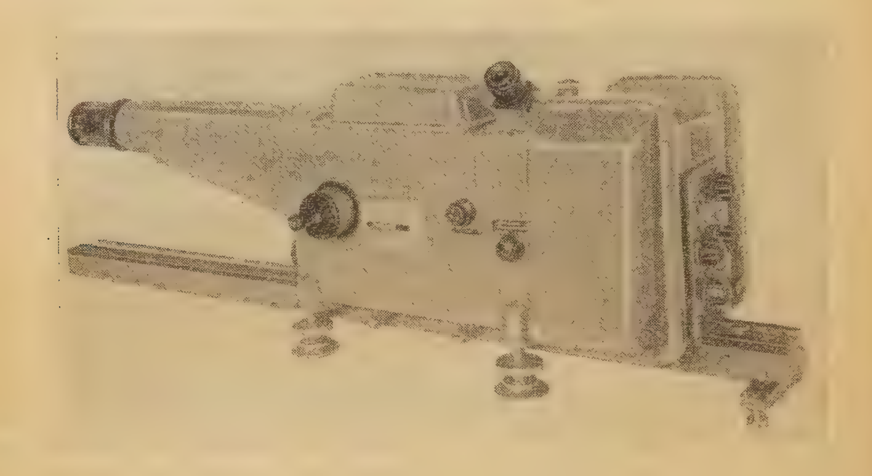


Рис. 9. Приспособление к спектрографу — ПС-382

Различные опыты, проведенные с таким прибором и макетами, кото- рые были изготовлены в процессе проектирования этого прибора, пока- зали [3], что можно регистрировать спектры комбинационного рассея- ния смесей углеводородов при содержании примеси порядка процента. Точно так же достаточно хорошо получаются спектры комбинационного рассеяния стекол, что вообще представляло трудную задачу при исполь- зовании фотографической техники. Наличие такого прибора позволяет с большим удобством решать задачи исследования спектров различных объектов, как то: спектры флуоресценции и фосфоресценции, линейчато-полосатые спектры свечения молекул, спектры поглощения, исследование распределения интенсивностей в спектрах испускания и ряд других спек- троскопических задач.

К этому типу приборов можно отнести также специальное приспособ- ление к спектрографу ИСП-51 в виде выходных коллиматоров с фокусным расстоянием 300 мм, снабженных фотоумножителями, соответствующими усилителями и записью спектра от зеркального гальванометра на фото- бумагу. Такое приспособление (ПС-381) (рис. 8) может быть использовано с любым серийным спектрографом ИСП-51 для записи спектров комбина- ционного рассеяния или люминесценции и других спектроскопических задач. Это приспособление отличается большой светосилой, однако дис- персия таких приборов не особенно велика.

Следует еще добавить, что в качестве образца имеется прибор ПС-382, представляющий собой выходной коллиматор с фокусным расстоянием 800 мм к спектрографу ИСП-51 (рис. 9). Этот прибор снабжен двумя фо- тоумножителями: ФЭУ-17 и фотоумножителем с оксидно-цезиевым като- дом, пока имеющимся у нас в опытных образцах. Однако образец этого прибора показывает исключительные возможности применения его для исследования спектров в ближней инфракрасной области до 10 000 Å [4].

Можно думать, что как приспособления ПС-381 и ПС-382, с одной сто-

роны, так и приборы типа ДФС-4, с другой стороны, знаменуют у нас начало широких работ по применению фотоэлектрической регистрации спектров, в значительной степени экономя время исследователей. Уже сейчас небольшое число работ, проведенных с такими приборами, позволяет говорить о их выгодных преимуществах.

3. Приборы большой дисперсии и разрешающей способности

1) Многопризменный стеклянный спектрограф со сменными камерами ИСП-67. Прибор состоит из трех больших стек-

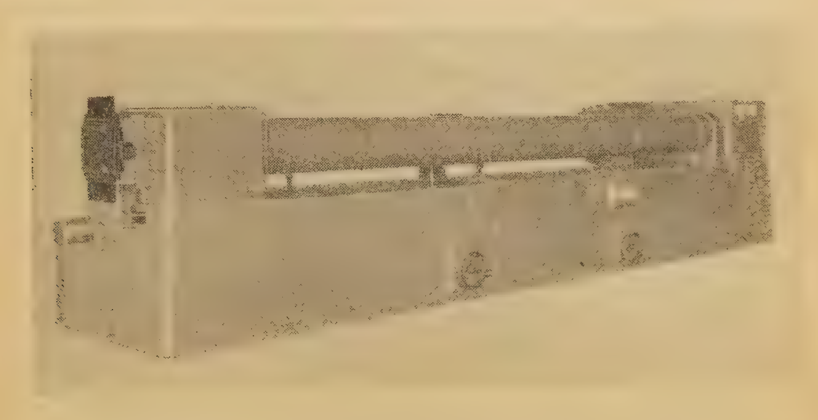


Рис. 10. Многопризменный стеклянный спектрограф со сменными камерами —ИСП-67

лянных призм с базой 150 мм каждая, соединенных в оригинальную оптическую систему, позволяющую использовать их как в прямом ходе, так и в автоколлимационном. К прибору придаются три камеры с соответ-

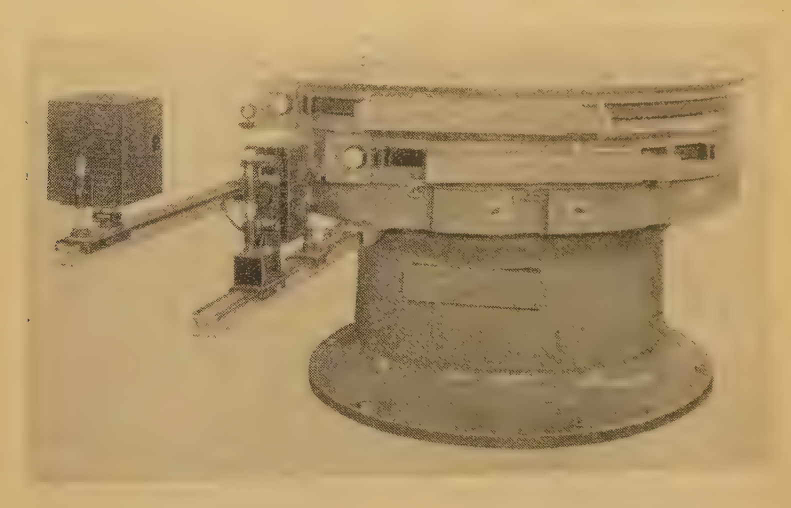


Рис. 11. Диффракционный спектрограф с вогнутой решеткой — ДФС-2

ствующими коллиматорами. Короткофокусные камеры предназначены для исследований, требующих сравнительно большой светосилы; длиннофокусная камера (фокусное расстояние 3 м) позволяет работать с прибором в автоколлимационном ходе и получать весьма высокую разрешающую способность — до 200 000 и выше при большой дисперсии; она дает возможность непосредственно на фотографической пластинке получать сверх-

тонкую структуру отдельных спектральных линий. В качестве примера можно указать, что в области 4000 Å при линейной дисперсии 0,88 Å мм$^{-1}$ легко различимы линии, удаленные друг от друга на расстояние 0,04 Å [5] На рис. 10 представлен общий вид прибора с большой камерой.

2) Двухметровый диффракционный спектрограф ДФС-2 представляет собой первый образец отечественного спектрального прибора с вогнутой диффракционной решеткой, установленной в классической схеме Пашена-Рунге [6]. Прибор имеет две решетки с 600 и 1200 штрихами на миллиметр радиуса кривизны 2 м, установленные

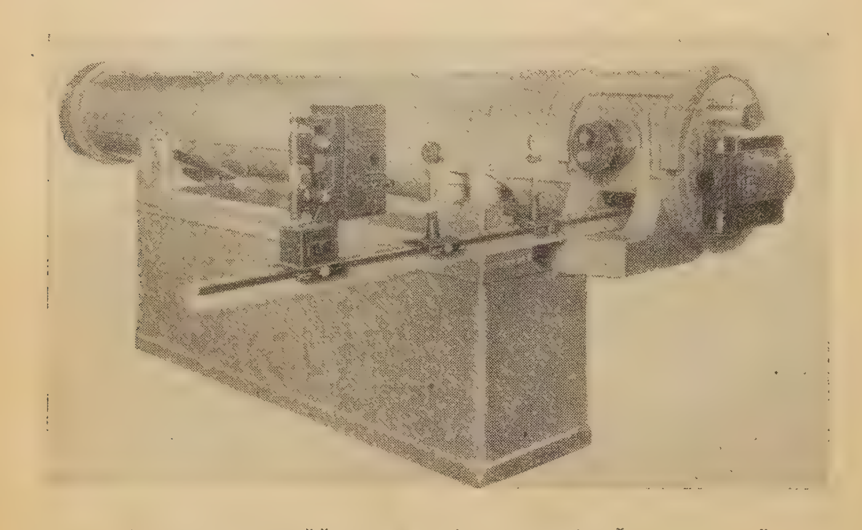


Рис. 12. Большой диффракционный спектрограф с плоской решеткой — ДФС-3

одна над другой и позволяющие фотографировать спектры на длинной пленке в области от 2000 до 10 000 Å. Общая длина спектра для решетки с 600 штрихами составляет 1 м, для решетки с 1200 штрихами — 2 м. Для фотографирования спектра на пленку спектрограф снабжен специальными пленочными кассетами, позволяющими одновременно фотографировать спектры длиной 0,5 м. На рис. 11 представлен внешний вид прибора. Высокое качество спектра, свидетельствующее о высоком качестве отечественных диффракционных решеток [7], ставит этот прибор в число первоклассных приборов, позволяющих с большими удобствами изучать сложные спектры. Прибор такого типа найдет широкое применение как в спектроскопических лабораториях исследовательского типа, так и в лабораториях спектрального анализа при необходимости проведения анализа проб со сложными спектрами, например руд, минералов, сложных сплавов.

3) Еще большие возможности в смысле изучения сложных спектров даст большой диффракционный спектрограф ДФС-3 с плоской решеткой и сферическим зеркалом фокусного расстояния 4 м, позволяющий фотографировать спектры на плоскую пластинку длиной 240 мм (рис. 12) [6]. Спектр здесь фотографируется небольшими участками, но с очень большой дисперсией. Плоская решетка 600 штрихов на миллиметр позволяет получать дисперсию 4 Å мм$^{-1}$, решетка 1200 штрихов на миллиметр дает дисперсию 2 Å мм$^{-1}$. Этот прибор позволяет получать непосредственно на пластинке сверхтонкую структуру ртутных линий. Использование плоской диффракционной решетки, обеспечивающей получение спектра без астигматизма, позволяет сочетать этот прибор с другими интерференционными приборами и решать ответственные задачи изучения сложных спектров. Так, этот прибор можно скрестить

с эталоном Фабри и исследовать структуру и контуры отдельных линий сложных спектров. Прибор можно скрестить с интерферометром Рождественского (также изготовленным в небольшой серии для Московского государственного университета) и изучать тонкие детали явления аномальной дисперсии и исследовать аномальную дисперсию около отдельных спектральных линий.

В качестве примера на рис. 13 (см. вклейку I, стр. 656) приведен участок дугового спектра железа в области 3100 Å, полученный на таком приборе с решеткой 1200 штр мм$^{-1}$. Следует отметить, что оба прибора с диффракционными решетками (ДФС-2 и ДФС-3) дают заметно лучшее качество спектра, чем призменные спектральные приборы КС-55 и УФ-85 при той же линейной дисперсии и разрешающей способности.

4. Интерференционные спектральные приборы

В этом разделе следует отметить эталоны Фабри, позволяющие наблюдать интерференцию при разностях хода до 300 мм. Для возможности



Рис. 14. Спектрограф ИСП-51 с эталоном Фабри внутри прибора

решения различных спектроскопических задач эталоны снабжены большим набором промежуточных колец от 0,3 до 150 мм. Такой набор раз-

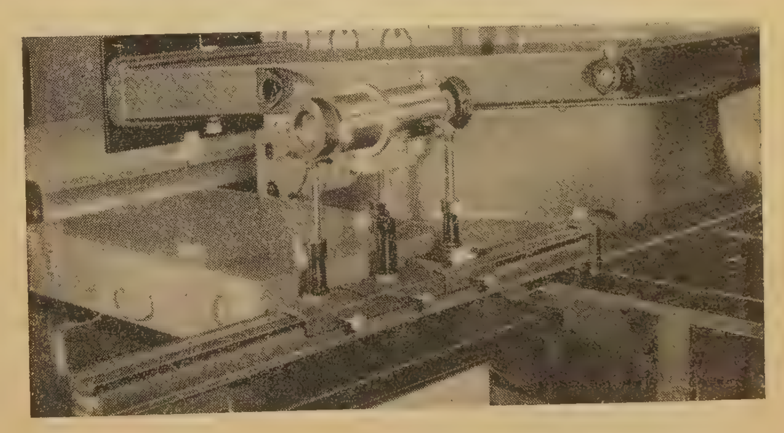


Рис. 15. Эталон Фабри для ультрафиолетовой области и применения его вне спектрографа ИСП-22

ностей хода позволяет исследовать различные спектроскопические объекты — от линий комбинационного рассеяния до структуры отдельных спектральных линий тяжелых элементов. Эталон выпущен в двух вариантах: для видимой области спектра с использованием его со спектро-

графом ИСП-51 при установке внутри прибора (рис. 14) и для ультрафиолетовой области с использованием его при установке вне спектрографа ИСП-22 (рис. 15). Для такого использования прибора разработаны специальные приспособления. Однако эти приборы могут быть использованы также совместно и с другими спектральными приборами. Для иллюстрации качества таких приборов можно указать, что при разности хода 300 мм получается интерференционная картина для зеленой линии криптона от спектральной криптоновой трубки, горящей при температуре жидкого воздуха.

Кроме эталонов Фабри, было изготовлено некоторое количество небольших стеклянных пластинок Люммера с использованием их со спектрографом ИСП-51. Эти пластинки Люммера предназначены исключительно для студенческих лабораторных работ и имеют разрешающую способность порядка 200 000.

5. Спектральные приборы для визуальных наблюдений

В числе таких приборов в первую очередь следует назвать ручной спектроскоп СП3е, выпущенный в двух вариантах: ручной (рис. 16) и в установке на штативе (рис. 17). Этот спектроскоп представляет собой маленький прибор прямого зрения с тройной призмой, позволяющей визуально наблюдать спектры испускания и поглощения. Специальная насадка перед щелью такого прибора позволяет производить наблюдения спектров поглощения различных растворов, что особенно выгодно при подборе соответствующих поглощающих веществ или при визуальном быстром контроле и сопоставлении поглощения различных материалов. Не приходится говорить о тех возможностях, которые

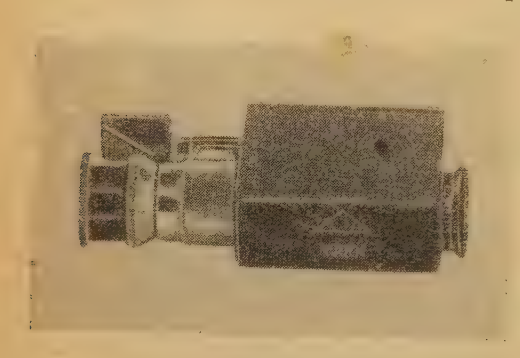


Рис. 16. Ручной спектроскоп — СП3е



Рис. 17. Ручной спектроскоп СП3е в установке на штативе

представляет такой прибор. Он совершенно необходим в любой спектральной лаборатории, использующей для своих исследований различные источники света, особенно источники газового разряда.

В течение длительного времени у нас отсутствовал выпуск стилоскопов и стилометров. В последнее время начал серийно выпускаться стилоскоп СЛ-10 (рис. 18), представляющий собой автоколлимационный спектральный прибор небольших габаритов, позволяющий с удобством производить сортировочный спектральный анализ.

Стилометр СТ-7 (рис. 19) представляет очень интересную оригинальную разработку оптической системы. В противоположность ранее выпу-

скавшимся у нас стилометрам, использующим поляризационную оптику, в этом приборе для фотометрирования спектральных линий используются фотометрические клинья. Оригинальная оптическая система позволяет рас-

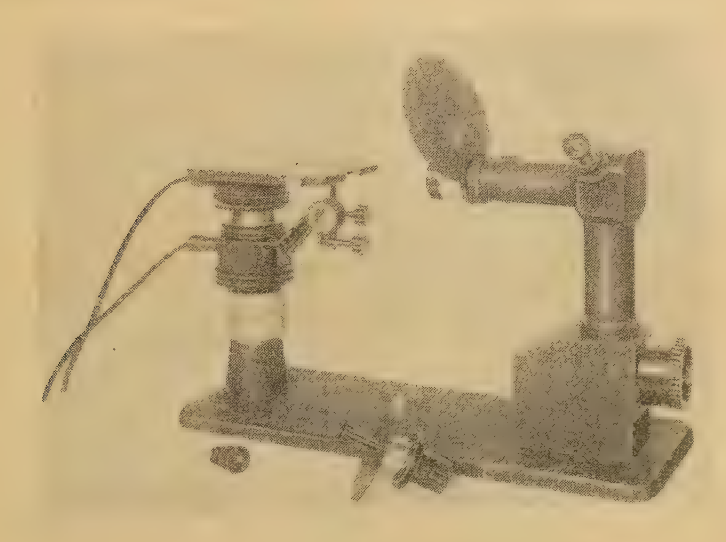


Рис. 18. Стилоскоп — СЛ-10

полагать необходимые для сравнения спектральные линии почти непосредственно одну около другой. Это значительно повышает точность

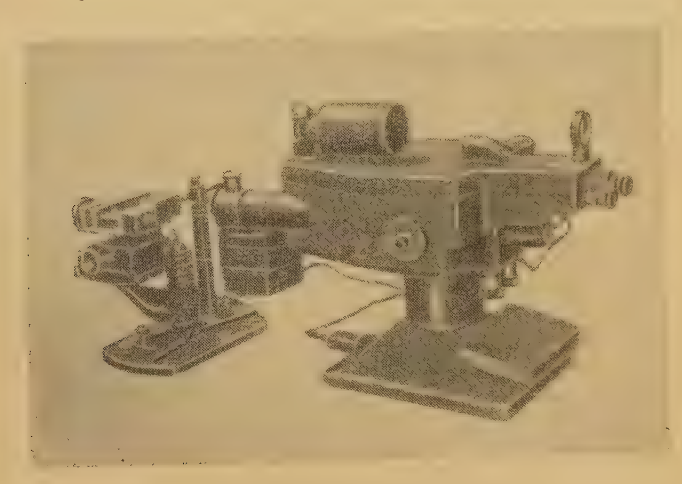


Рис. 19. Стилометр — СТ-7

аналитических работ. В комплекте к этому прибору дается серийный искровый генератор ИГ-2 [8].

6. Спектрофотометры

Широко известен у нас спектрофотометр СФ-4 с кварцевой оптикой для видимой и ультрафиолетовой областей, с вакуумными фотоэлементами: сурьмяно-цезиевым и кислородно-цезиевым, работающий в однолучевой схеме по методу электрической компенсации при помощи измерительного потенциометра.

В последнее время был выпущен стеклянный автоматический спектрофотометр СФ-2 (рис. 20), позволяющий регистрировать спектры погло-

щения в видимой области непосредственно прямо на бумаге. Для этой цели прибор использует соответствующую радиотехническую схему усиления и автоматического получения спектра поглощения непосредственно в процентах пропускания. Такой автомат находит широкое применение при многочисленных измерениях спектров поглощения различных объектов, особенно растворов красителей и спектров отражения.

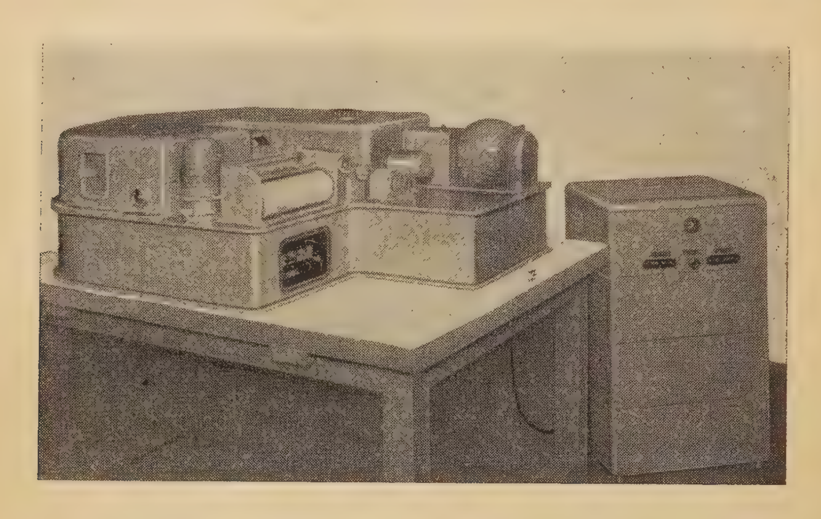


Рис. 20. Автоматический спектрофотометр — СФ-2

Однако выпуск таких сложных приборов прецизионного типа не исключает собой выпуска так называемых упрощенных спектрофотометров, более дешевых и более гибких в работе. Преимущества таких упро-

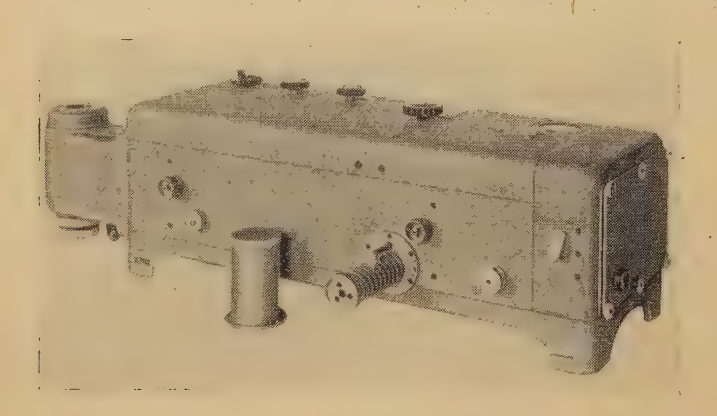


Рис. 21. Упрощенный спектрофотометр

щенных спектрофотометров перед обычными прецизионными заключаются в том, что они могут работать со световыми потоками большей величины и поэтому позволяют исследовать более темные объекты. В последние годы у нас разработано несколько типов таких упрощенных спектрофотометров.

Первый тип — на базе фокального монохроматора [10] для видимой и ультрафиолетовой областей спектра для исследования различных объектов. Прибор позволяет выделять достаточно узкие спектральные участки порядка 10—15 mμ. В качестве приемников излучения использованы приемно-усилительная и измерительная системы, подобные использо-

ванным в спектрофотометре СФ-4. На рис. 21 представлен внешний вид прибора.

Другой тип прибора использует интерференционные фильтры для видимой и близкой инфракрасной областей и может исследовать как прозрачные, так и непрозрачные объекты. В качестве приемно-усилительной и измерительной систем используется система, подобная спектрофотометру СФ-4. Этот прибор хотя и применяет выделение широких участков спектра, однако по своей простоте может найти широкое применение в тех областях народного хозяйства, где используются методы анализа по светопоглощению, в частности для аналитических работ и контроля качества товаров широко потребления. Следует отметить, что вопрос о создании упрощенных спектрофотометров уже поставлен нашей практикой.

Наконец, следует отметить возможности, которые дают специальные абсорбционные фильтры в ультрафиолетовой области, предложенные у нас рядом авторов. Появление таких фильтров позволяет создавать специальные приборы для аналитических работ в ультрафиолетовой области [11].

7. Приборы для инфракрасной области

ИКС-11—инфракрасный призменный спектральный прибор, представляющий собой комплексную установку, предназначенную для получения кривых поглощения различных веществ в области спектра до 25 μ. Спектр получается в виде записи на фотобумаге, для чего исполь-

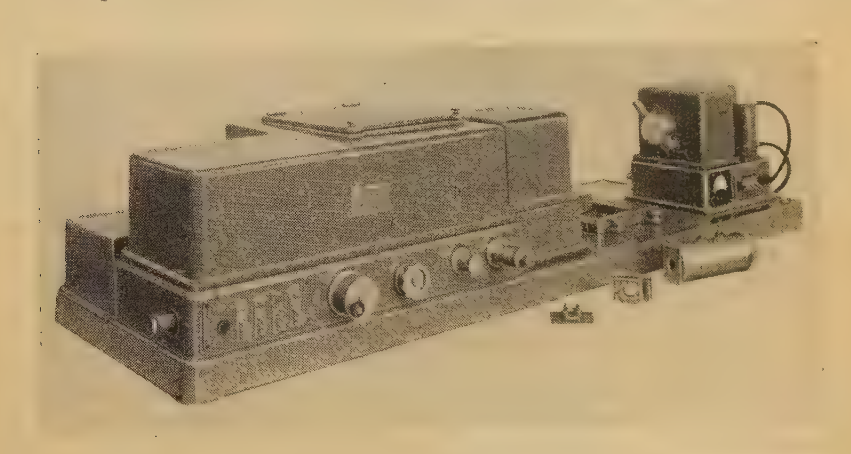


Рис. 22. Инфракрасный спектрометр с повышенной разрешающей способностью — ИКС-6

зовано фотоэлектрооптическое усиление, разработанное Козыревым [12, 13].

Для выпуска такого прибора нужно было решить ряд технологических задач изготовления внеосевых параболических зеркал и выращивания крупных искусственных кристаллов. Эти задачи успешно решены, и сейчас мы имеем в лабораториях инфракрасные спектрометры для записи спектров различных органических материалов и можем решать задачи исследования структуры молекулярных спектров, изучения строения молекул, а также задачи контроля производства органических топлив, полимеров, синтетического каучука и т. д.

Кроме этого прибора, был выпущен в небольшом количестве двухпризменный инфракрасный спектрометр с повышенной разрешающей способностью (ИКС-6) (рис. 22). Этот прибор отличается от ИКС-11 своей оптической системой: в нем использованы две призмы с общим осно-

ванием 200 мм, вместо одной призмы с основанием 70 мм в ИКС-11. Разрешающая способность достигает 1,4 $см^{-1}$ вместо 3 $см^{-1}$ в ИКС-11. Светосила 1 : 5,5, т. е. несколько меньше, чем у ИКС-11 (1 : 4,5).

Для решения различных аналитических задач в инфракрасной области разработаны и имеются в образцах термостатированные кюветы для исследования жидкостей (раздвижная кювета) и для исследования газов. Кювета для жидкостей дает возможность использовать слои разной

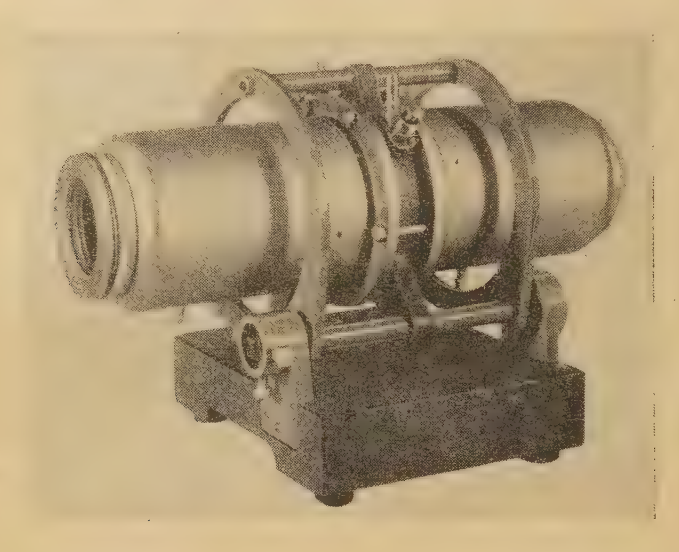


Рис. 23. Газовая кювета для спектрометра ИКС-6

толщины от сотой доли миллиметра; кювета для газов предусматривает два размера: с общей длиной газового столба 150 мм и с общей длиной газового столба 300 мм. Кюветы предполагают термостатирование в пределах $-60 \div +150°$ С и могут быть использованы с инфракрасным спектрометром ИКС-6. На рис. 23 представлен внешний вид газовой кюветы на длину столба газа 300 мм.

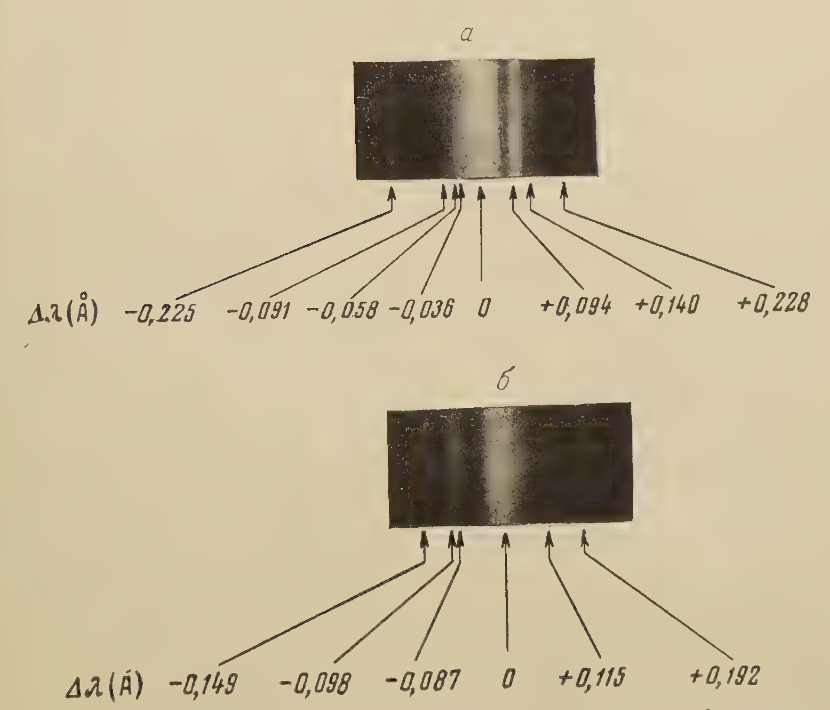
8. Генераторы возбуждения спектров

Мы имеем в серийном выпуске хорошо оправдавшие себя искровый генератор ИГ-2 и дуговой генератор ДГ-1. Следует отметить, что дуговой генератор ДГ-1, осуществляющий первоначальную схему, предложенную Н. С. Свентицким, находит все большее и большее применение в практике спектрального анализа. Это соответствует тем возможностям, которые заложены в системе такого генератора. Действительно, в этой схеме мы можем создавать дуговой режим, различной степени жесткости искровые режимы, а также высокочастотный режим. Искровые режимы находят применение при анализе трудновозбудимых элементов; высокочастотный режим сейчас с успехом применяется для определения толщины покрытий и для анализа очень малогабаритных изделий. Однако этот генератор использует для возбуждения высокочастотный поджиг, который не может обеспечить достаточную стабильность возбуждения. В соответствии с этим в последнее время начали появляться специальные разработки генераторов с электронным управлением.

По заданию Московского государственного университета разработан в опытном образце специальный генератор с электронным управлением [13] (рис. 24). Этот генератор является универсальным, отвечает современным требованиям спектроскопистов и требованиям технического спектрального анализа. Прибор позволяет осуществлять различные ре-



Рис. 13. Участок дугового спектра железа, полученный на приборе ДФС-3 с решеткой 1200 штр мм$^{-1}$



Сверхтонкая структура линий ртути λ = 5461 и 4358 Å; получена на автоколлимационном спектрографе $f = 3$ м с решеткой шириной 150 мм, имеющей 300 штрихов на миллиметр: *а*—λ=5461 Å, VIII порядок решетки; *б* — λ = 4358 Å, X порядок решетки

-имы возбуждения разряда между металлическими электродами, начи-ая от слабого разряда до чрезвычайно ярких вспышек большой мощности. -тот прибор позволяет изменять в широких пределах индуктивность емкость. Вспышки большой мощности (большой силы тока) дают -пектры, воспроизводящие некоторые детали солнечного спектра. Так, -апример, дуговая вспышка с силой тока порядка 400 А между медными электродами дает чрезвычайно развитый спектр поглощения нейтральных и метастабильных атомов меди, а также ионов меди. Этот спектр поглощения хорошо выражен на достаточно интенсивном сплошном спектре.

В генераторе предусмотрено очень гибкое управление моментом зажигания разряда, специальная схема позволяет изменять фазу поджига в широких пределах. Введение в генератор специальной пересчетной схемы дает возможность получать вспышки разряда одного направления, а также с пропусками определенного числа разрядов, например получать каждый второй, четвертый, восьмой, шестнадцатый и т. д. разряды. Образец генератора снабжен специальным штативом, который отвечает современным требованиям техники спектрального анализа. Штатив герметизирован, что в значительной степени заглушает звук разряда, позволяет производить отсос продуктов разряда и тем самым все время освежать атмосферу разряда, обеспечивает надежную блокировку высокочастотной части разряда и практически не создает помех в эфир. Для этой цели высоковольтная и высокочастотная части генератора помещены на штативе внутри металлического корпуса. Испытание макета такого генератора показало, что он позволяет получить достаточную стабильность разряда, необходимую для повышения точности количественного спектрального анализа.

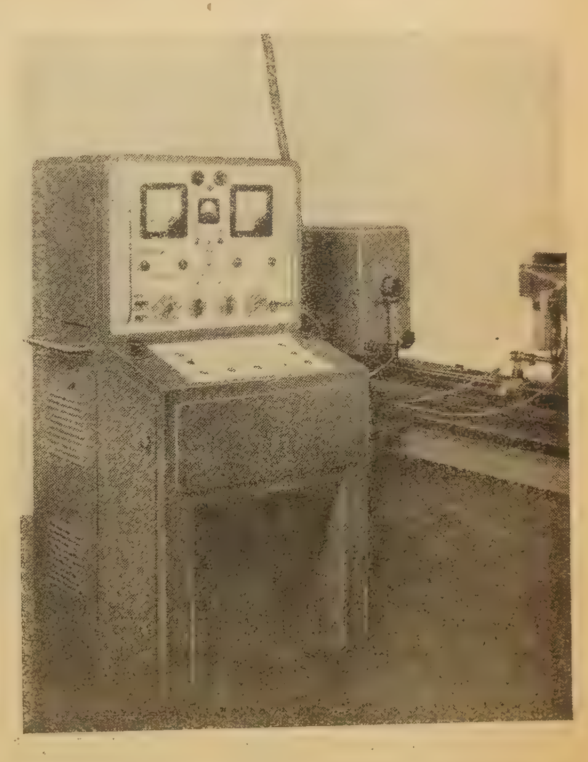


Рис. 24. Специальный генератор с электронным управлением

9. Приборы для изучения спектрограмм

1) Столик для рассматривания спектрограмм — СТЛ. В свое время у нас выпускался столик для рассматривания спектрограмм, который страдал рядом недостатков. Новый столик учитывает опыт выпуска прежнего столика и лишен многих его недостатков. Этот столик позволяет рассматривать спектрограмму на пластинке размерами до 9 × 24 см. В качестве освещения используется либо электрическая лампа, либо дневной свет. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно для возможности использования такого столика в работе полевых геологических спектральных лабораторий. На рис. 25 дан общий вид столика.

2) Для фотометрирования спектров выпущен весьма удобный в работ оригинальной конструкции регистрирующий микрофото метр — МФ-4. В основу этого прибора положен серийный прибор МФ-2

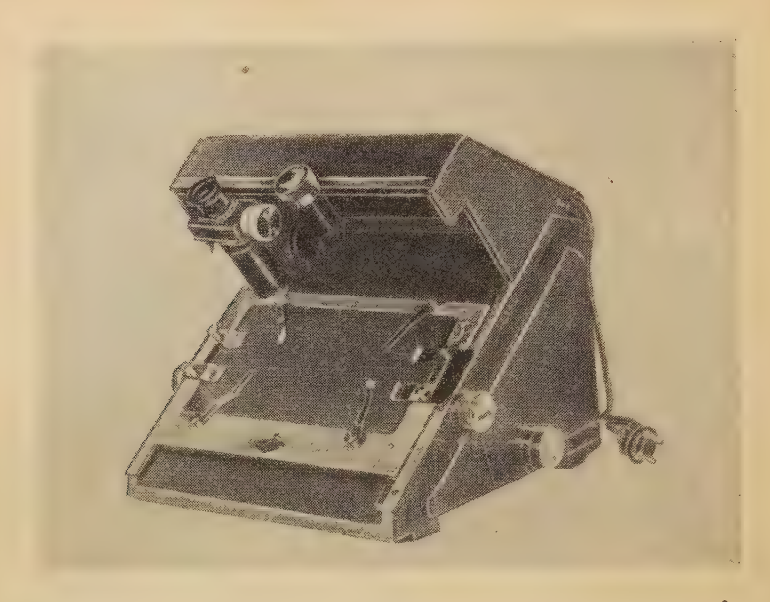


Рис. 25. Столик для рассматривания спектрограмм — СТЛ

К прибору удалось чрезвычайно удачно добавить регистрирующую част таким образом, что в результате микрофотометр МФ-4 может работат либо как регистрирующий либо как нерегистрирующи (обычный МФ-2). Для запис микрофотограммы использу ются свет той же самой осве тительной лампочки и тот ж зеркальный гальванометр которые поставлены в при боре МФ-2. Чрезвычайн удачным оказалось исполь зование селенового фотоэле мента, который стоит в МФ-2 Первоначально были опасе ния, что селеновый фото элемент не позволит дават точную измерительную за пись. Однако опыт показал что эти опасения были на прасными. Ожидалось, чт селеновый фотоэлемент буде давать непрерывное измене ние нуля. Для контроля ну ля было разработано специ альное приспособление, по зволяющее во время запис в нужный момент ставит контрольный нуль. Однак опыт показал, что нуль при бора является достаточе

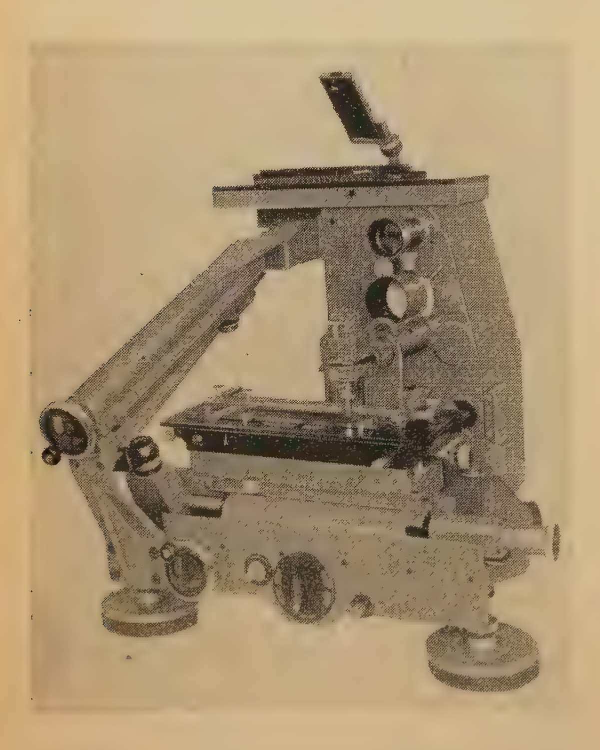


Рис. 26. Регистрирующий микрофотометр — МФ-4 (внешний вид без мотора и стабилизатора питания лампы)

ойчивым. Прибор ведет запись микрофотограммы достаточно быстро, спечивая таким образом хорошее качество и точность записи. пытания этого прибора показали, что он весьма прост в употреблении, ойчив в эксплуатации и несомненно найдет широкое применение в спекроскопических лабораториях и в лабораториях рентгеновского и элекронографического анализа [14]. На рис. 26 приведен внешний вид бственно микрофотометра без мотора и стабилизатора питания лампы.

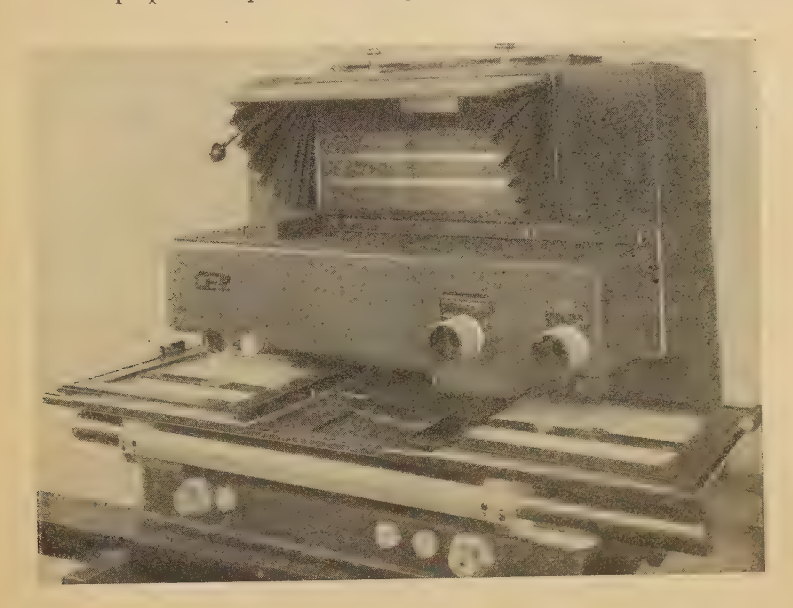


Рис. 27. Спектропроектор

3) Для изучения спектров выпущен специальный спектропроктор, позволяющий расширять спектры, если они являются очень зкими, например звездные спектры, и устранять неизбежную зернистую труктуру в изображении, получающуюся как следствие зернистой труктуры фотографической эмульсии. В свое время В. П. Линником быо предложено введение у микроскопа качающегося объектива, позволяюего устранять этот дефект при рассматривании спектров. В конструкции, редложенной заводом, вместо качающегося объектива введена оптичекая система с цилиндрическими линзами, позволяющая устранять зеристость в изображении спектра и тем самым различать более тонкие деали в сложных спектрах и расширять спектры. Эта система предусматривает возможность сравнения двух различных спектрограмм, т. е. осуцествляет систему двойного спектропроектора. На рис. 27 показан внешний вид прибора.

10. Демонстрационные приборы

Этот раздел спектральных приборов является как бы лишним в общей истеме спектральных приборов. Однако, имея в виду необходимость обучения студентов, следует предусмотреть также и соответствующие типы демонстрационных приборов. В этом направлении следует отметить весьма оригинальный демонстрационный проектор спектров ПСП-74 (рис. 28). Этот прибор позволяет проектировать в лекционной обстановке спектры различных типов на экране, расположенном на демонстрационном столе. Прибор воспроизводит призменную спектральную систему по несколько видоизмененной схеме Ватсворта. Объектив камеры имеет фокусное расстояние порядка 4 м, изображение

спектра получается, таким образом, на удаленном экране. Прибор я ляется единственным в своем роде, позволяет проектировать сплошн спектры от лампы накаливания, линейчатые спектры от дуги между м таллическими электродами в видимой области, а также и в ультрафи летовой, для чего экран снабжен флуоресцирующим покрытием. Для в можности проектирования ультрафиолетовых спектров вся оптика пр бора сделана из плавленого кварца.

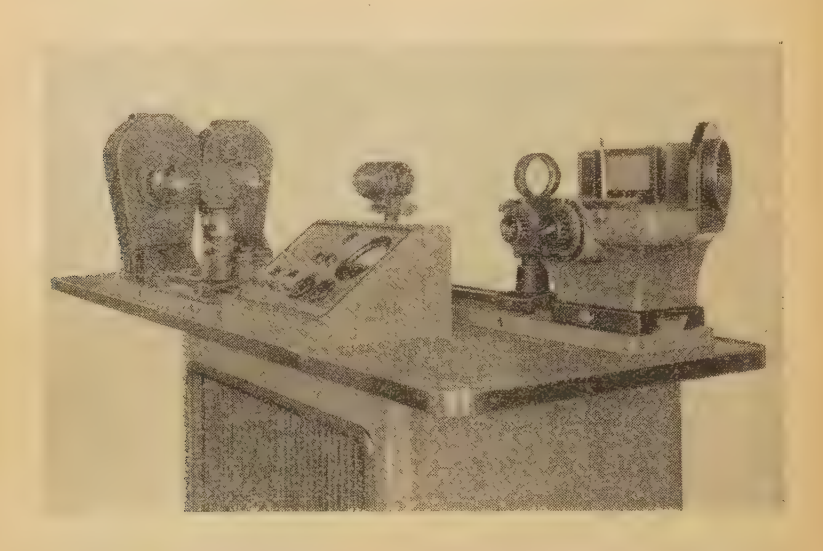


Рис. 28. Демонстрационный проектор спектров — ИСП-74

Второй прибор, являющийся также оригинальным и интересным, — спектроскопическая скамья (ОСК-1) с набором ра личных принадлежностей, позволяющая осуществлять в виде нагля

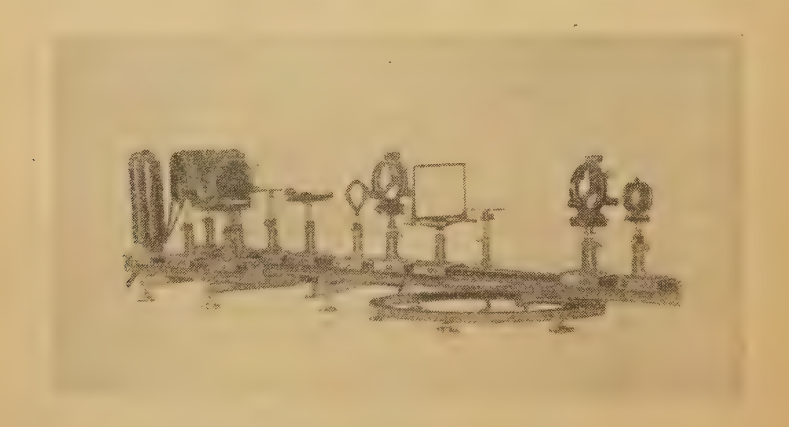


Рис. 29. Спектроскопическая скамья

ных схем различные спектральные оптические схемы. Мы здесь име возможность собрать на столиках призменный спектральный прибо многопризменный спектральный прибор, спектральный прибор с ди фракционными решетками и т. д. Эта скамья является новинкой в наш студенческих лабораториях и, кроме того, может быть с успехом испол зована там, где необходимо собирать различные макеты спектральны приборов.

На рис. 29 представлена спектроскопическая скамья с расставленны-на ней в случайном порядке принадлежностями.

В кратком сообщении нельзя в достаточной степени подробно оста-иться на тех или иных приборах. Задачей этого сообщения являлось ткое систематическое изложение всего того, что сделано нашей про-пленностью за последние три года. Надо отметить, что изложенное детельствует о том, что наша оптическая промышленность в состоянии пускать большое число новых спектральных приборов. Если несколько назад мы выпускали сравнительно немного типов приборов, которые могли обеспечить техническое оснащение научных лабораторий совре-ными спектральными приборами, более того, только в основном удо-творяли потребностям технического спектрального анализа в про-пленности, то в настоящее время наша промышленность овладела тех-кой выпуска, по существу, всех современных типов спектральных при-ов и получила богатый опыт и возможности создания новых уникаль-к и еще более совершенных образцов.

Следует отметить, что за последние три года промышленность освоила имерно в пять раз больше новых приборов, чем было освоено к 1952 г. кой рост выпуска приборов является исключительно высоким. Он сви-ельствует о высокой организованности работы промышленности на ове творческого содружества работников науки и производства; он детельствует также о качественном росте кадров промышленности, оивших в такой короткий срок новую область производства. Можно вы-зить уверенность, что за этой группой новых спектральных приборов дут освоены еще другие приборы, которые обеспечат решение все бо-и более сложных задач, выдвинутых перед нашей страной XIX Съез-м Коммунистической партии Советского Союза.

Цитированная литература

Яковлева А. В., Громова И. И. и Протас И. Р., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Куликов С. А. и Яковлева А. В., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Бобович Я. С. и Гуревич Д. Б., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Фальк Т. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Рыскин А. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Тверянкина Р. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Герасимов Ф. М., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, *6*, 662 (1954).
Берман Е. Л., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Осипова В. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Топорец А. С., УФН, 40, *2*, 255 (1950).
Андреев С. Н., ЖПХ, 25, *2*, 205 (1952).
Хршановский С. А., Вестник ЛГУ, *3* (1950).
Демидов М. И., Огурцова Н. Н. и Подмошенский И. В., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).
Коссов Г. Я., Изв. АН СССР, Серия физич., 19, *1* (1955).

Ф. М. ГЕРАСИМОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОВЕТСКИХ ДИФФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК

В настоящее время в Советском Союзе производятся диффракционн решетки почти всех типов, применяемых в практике современной сп троскопии. Решетки изготовляются с количеством штрихов 200, 300, (и 1200 на миллиметр при размере штрихованной площади от 50×50 150 × 150 мм. Вогнутые решетки имеют радиусы кривизны 1, 1,5, 2, 3 и 6 м. Решетки нарезаются на тонких слоях алюминия, нанесенных стекло, или непосредственно на стекле.

В работе рассмотрены основные спектральные характеристики о чественных решеток. Приведенные данные представляют собой обобщ ные материалы испытаний решеток различными методами.

Бо́льшая часть решеток, имеющих 200, 300 и 600 штрихов на мил метр, в первом и втором порядках спектра дают практически совершенн спектральные линии с правильными симметричными контурами и об дают разрешающей способностью, близкой к теоретическому значени У значительной части решеток с количеством штрихов 1200 на мил метр в первом порядке спектра, а также у решеток больших разме с количеством 600 штрихов на миллиметр во втором и более высок порядках вблизи спектральных линий наблюдаются слабый фон и сп ники, которые почти не снижают разрешающую способность, но огра чивают возможность применения таких решеток для исследования сп тральных линий, имеющих сложное строение. Лучшие образцы решет дают хорошее изображение в высоких порядках и обладают разрешающ способностью до 400 000.

На рисунке (см. вклейку, стр. 656) показаны спектрограммы сверхт кой структуры зеленой и синей линий ртути, полученные при помо решетки 150 × 150 мм, имеющей штрихов на миллиметр. На оригина ном снимке у линии $\lambda = 4358$ Å раз шены компоненты с разностью дл волн в 0,01 Å.

Интенсивность духов Роуленда решеток с числом 600 штрихов на ми лиметр составляет в среднем 0,1% интенсивности главных линий, а у л ших решеток достигает 0,02%. Ду Лаймана не наблюдаются. Решетки 1200 штрихами на миллиметр, кр основного спектра, имеют еще оч слабые дополнительные максиму которые лежат под теми же углами диффракции, что и максимумы четных порядков от решетки с 600 штрихами на миллиметр.

Коэффициенты отражения диффракционных решеток

Число штрихов на 1 мм	Порядок спектра	Коэффициент отражения в максимуме: средний	максимальный
600	I	70	80
600	II	55	65
600	III	45	55
1200	I	50	70

Решетки рассеивают меньше света, чем эквивалентные призмен системы.

Отражательные решетки, нарезанные на слоях алюминия, дают сокую концентрацию света. Направление максимума концентрации меняется в широких пределах. Данные о средних и максимальных ко фициентах отражения решеток, имеющих 600 и 1200 штрихов на мил метр в видимой части спектра, приведены в таблице.

Распределение интенсивности в области высокой концентрации в щем удовлетворительно согласуется с теоретическими закономерност

Как плоские, так и вогнутые решетки иногда обладают фокальн свойствами, которые вызываются прогрессивной ошибкой деления. У

ких решеток эта ошибка обычно мала, имеет случайный характер и может быть скомпенсирована изменением фокусировки спектрографа. вогнутых решеток прогрессивная ошибка является в большинстве лучаев систематической. Спектральные линии, полученные при помощи аких решеток, фокусируются по кривой, несколько отклоняющейся от руга Роуленда. Смещение фокуса может быть устранено, если установить решетку так, чтобы она касалась круга Роуленда не геометрическим центром, а другой точкой, выбранной в соответствии с величиной проресcивной ошибки.

Н. А. ИРИСОВА

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ

В докладе сообщены данные об аппаратуре для радиоспектроскопических исследований вращательных спектров молекул, разработанной и созданной группой научных сотрудников лаборатории колебаний Физического института АН СССР под руководством А. М. Прохорова. Дается краткое описание построенных радиоспектроскопов с чувствительностью $2 \cdot 10^{-8}$ см$^{-1}$ при ширине пропускания детектора в 2 Hz, при помощи которых могут быть произведены измерения частот спектральных линий поглощения с точностью 10^{-6} и измерены абсолютные значения коэффициентов поглощения с точностью 5—10%.

Приведены также данные о результатах измерений частот и интенсивностей линий сверхтонкой структуры вращательного перехода $J = 0 \rightarrow 1$ молекул $C^{12}H_3J^{127}$ и $C^{13}H_3J^{127}$.

В настоящее время проводится изучение структуры ряда органических молекул.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Г. Г. НЕУЙМИН и О. И. ЧЕРНЫШЕВСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В ОБЛАСТИ МИКРОРАДИОВОЛН

Первые сведения о существовании в области микрорадиоволн акустического эффекта, аналогичного оптико-акустическому эффекту в инфракрасной области, исследованному и примененному М. Л. Вейнгеровым [1], опубликованы в 1946 г. [2]. Однако в последующие годы это явление не нашло практического использования до 1953 г., когда Г. А. Васильев и М. Е. Жаботинский [3] предложили использовать оптико-акустический эффект для измерения мощности микрорадиоволн. В предложенном ими приемнике поглотителем мощности служит твердая металлизированная коллодиевая пленка. Акустический эффект в газах в области сантиметровых волн, насколько нам известно, никем не исследовался.

Нами была сделана попытка наблюдения этого явления и применения его для целей определения длительности возбужденных состояний при помощи метода, аналогичного методу П. В. Слободской и Б. И. Степанова [4], примененному ими с успехом в инфракрасной области спектра. Была построена установка, состоящая из генератора 3-см диапазона мощностью около 10 mW и резонансной полости, заполненной поглощающим газом (аммиаком). Полость сообщалась с дополнительной камерой, содержащей микрофон. Высокочастотная энергия модулировалась с частотой порядка 1,5 kHz. Усиленный сигнал от микрофона подавался на фазовый детектор, позволяющий сравнивать фазу сигнала с фазой напряжения, модулировавшего клистрон. Были проведены измерения сдвига фазы сигнала в зависимости от давления аммиака или от концентрации его в смесях с воздухом.

Обнаружено, что изменения фазы происходят только при определенных частотах модуляции и при определенных концентрациях аммиака в смеси. Рядом дополнительных экспериментов было установлено, что наблюдаемый сдвиг фазы обусловлен чисто акустическими причинами (сдвигом фазы вблизи частоты акустического резонанса полости) и не связан со сдвигом фазы, вызванным конечным временем жизни возбужденных молекул NH_3. Таким образом в условиях опыта, т. е. при $P_{NH_3} \geqslant 100$ мм рт. ст., длительность возбужденного состояния инверсионного перехода молекул NH_3 короче, чем 10^{-5} сек, поскольку значения, превышающие 10^{-5} сек, могли быть обнаружены нашим прибором. Оценка времени возбужденного состояния, по имеющимся литературным данным о ширине линий NH_3 при условиях эксперимента, приводит к значению порядка 10^{-9}—10^{-10} сек.

Для возможности использования примененного нами метода следует или переходить к значительно более низким давлениям аммиака, или значительно повысить частоту модуляции. Первое вызывает необходимость производить возбуждение в центре одной из линий поглощения NH_3 ($\lambda \sim 1,25$ см), поскольку вне линий при этих давлениях поглощение слишком мало. Второе связано с необходимостью регистрировать слабые ультразвуковые колебания очень высоких частот. Оба эти приема сопряжены со значительными экспериментальными трудностями.

Цитированная литература

1. Вейнгеров М. Л., ДАН СССР, 19, 687 (1938).
2. Herschberger, RCA Review, 7, 422 (1946).
3. Васильев Г. А. и Жаботинский М. Е., ЖЭТФ, 24, 571 (1953).
4. Слободская П. В. и Степанов Б. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 12, 565 (1948).

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

УПРУГИЕ КОНСТАНТЫ И КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ

Как известно, общие квантовохимические соображения позволяют предсказать значения валентных углов для связанных атомов. Наблюдаемые значения углов иногда сильно отличаются от теоретических. В общих же чертах квантовохимические предсказания выполняются хорошо: характер взаимного расположения атомов (тригональное, тетраэдрическое, пирамидальное и пр.) совпадает с требованиями теории. Последнее обстоятельство подсказывает естественный способ рассмотрения расположения атомов в молекуле: считать «нормальными»

валентные углы, предсказываемые квантовой химией, а отклонения от «нормальных» значений объяснять взаимодействием между валентно не связанными атомами.

Анализ опытного материала по кристаллическим структурам органических соединений позволяет получить достаточно точные сведения о внешней форме молекулы. Каждому атому, оказывается, можно приписать свой эффективный радиус.

Можно далее установить, что отклонение конфигурации молекулы от «нормальной» всегда является следствием равновесия сил упругости валентных углов и сил отталкивания валентно не связанных атомов.

Значения радиусов и сведения о структуре сложной молекулы дает рентгеноструктурный анализ, константы упругости валентных углов определяются спектроскопически. Если полагать, что межмолекулярные силы меняются линейно с деформацией атомов, то каждый атом удается характеризовать коэффициентом сжимаемости.

Таким образом последовательное применение методов спектрального и рентгеноструктурного анализа позволяет определить конфигурацию молекулы.

Высказанные соображения можно иллюстрировать многими примерами.

Определим, например, конфигурацию ортодихлорбензола при следующем упрощающем предположении: взаимодействие Cl—H мало́ по сравнению с взаимодействием Cl—Cl. Тогда потенциальная энергия воздействия атомов хлора может быть записана в виде:

$$U = \frac{1}{2} k (\Delta d)^2 + k_1 (\Delta\varphi)^2 + k_2 (\Delta\theta)^2,$$

где Δd — сокращение расстояния Cl—Cl; $\Delta\varphi$ и $\Delta\theta$ — углы отклонения валентной связи C—Cl соответственно в плоскости ядра и в плоскости, перпендикулярной ядру; d легко выражается через φ и θ. Поэтому условие минимума U получим в виде двух уравнений:

$$2\frac{k_1}{k}\varphi - \Delta d \frac{\partial d}{\partial \varphi} = 0, \quad 2\frac{k_2}{k}\theta - \Delta d \frac{\partial d}{\partial \theta} = 0,$$

из которых φ и θ, а значит, и Δd могут быть найдены, если известны константы молекулы.

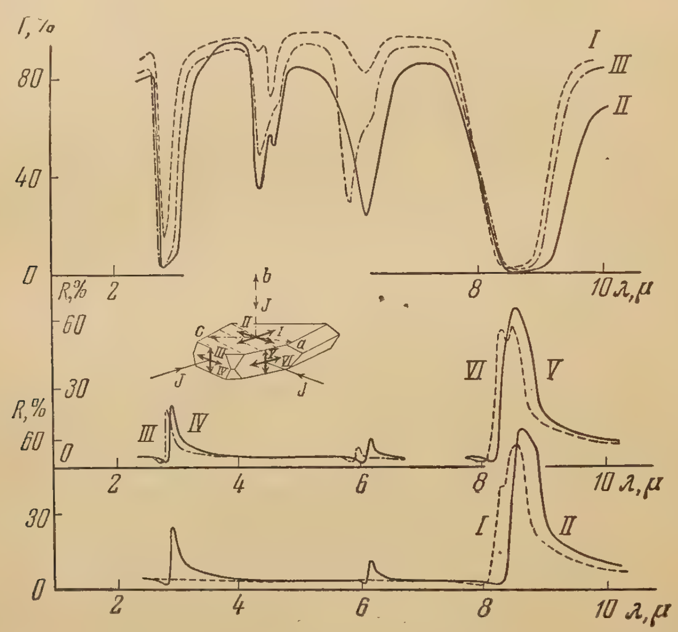
Институт
элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Г. А. ЗАЙЦЕВ и Б. С. НЕПОРЕНТ

АНИЗОТРОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГИПСА В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Анизотропия инфракрасного поглощения кристаллов гипса исследовалась нами в области 2—10 μ. Спектры поглощения тонких срезов были получены при помощи спектрометра с микроскопической приставкой, осуществленной в виде двух зеркальных объективов с апертурой 0,45. Наименьшая площадь исследуемого образца в соответствии с характеристиками спектрометра была равна 0,2 × 1,5 мм. Был применен пленочный селеновый поляризатор. Были исследованы также спектры отражения от полированных шлифов кристалла при апертуре, не превышающей 0,1, и угле падения 4°.

Общий характер полученного спектра поглощения согласуется с данными других авторов. Сильная полоса поглощения около 3600 — 3200 $см^{-1}$ связана с валентными колебаниями молекул кристаллизационной воды и обертонами ряда других колебаний. Полоса расширена, повидимому, вследствие наличия водородной связи. Поглощение обладает явно выраженной анизотропией (см. рисунок), однако разрешить полосу на компоненты не удается даже при толщине среза всего в 2 μ. Полосы около 2300 — 2100 $см^{-1}$ представляют собой: 2130 $см^{-1}$ — обертон колебания группы SO_4^{--} и 2220 $см^{-1}$ — комбинационный тон H_2O. Полосы около 1675—1615 $см^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями молекул кристаллизационной воды. Поглощение около 1100—1200 $см^{-1}$ вызвано трижды вырожденным колебанием иона SO_4^{--}. Последняя полоса в спектрах поглощения также не разрешается.



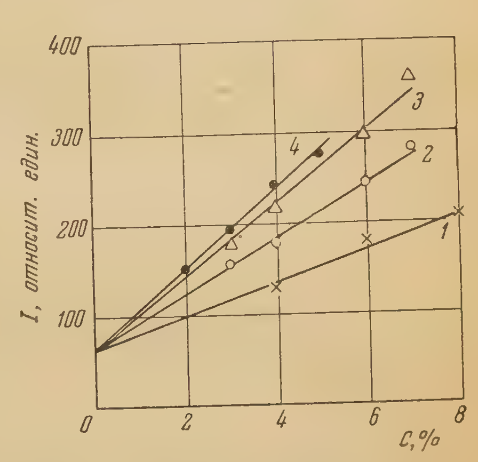
Спектры поглощения (*I*, %) и отражения (*R*, %) кристаллов гипса

На рисунке внизу показаны спектры отражения кристалла гипса в поляризованном свете. В спектре отражения легко выявляются полосы около 3510 и 3400 $см^{-1}$, связанные с антисимметричным и симметричным валентными колебаниями молекул воды, поляризованными взаимно перпендикулярно. Полоса, отвечающая деформационным колебаниям молекул воды, расщепляется на две компоненты 1675 и 1615 $см^{-1}$, ориентированные взаимно-перпендикулярно. Расщепления на компоненты полос 3510 и 3400 $см^{-1}$ не обнаружено. В этой области необходимы дополнительные исследования и анализ спектра. Вырожденные валентные колебания иона SO_4^{--} около 1100—1200 $см^{-1}$ расщепляются под влиянием поля кристалла на три компоненты: 1180, 1150, 1120 $см^{-1}$. Отклонения от строгой взаимной перпендикулярности этих компонент обусловлены, повидимому, асимметрией действующего на ион поля кристалла. Направления всех исследованных колебаний, установленные поляризационными измерениями, хорошо согласуются с общепринятой моделью кристалла, предложенной Вустером.

М. Ф. ВУКС и И. А. БОГДАНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ И ФОРМЫ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО РАССЕЯНИЮ СВЕТА В РАСТВОРАХ

Задача настоящей работы, представляющей продолжение начатых ранее исследований [1, 2], заключалась в определении при помощи разработанного нами метода оптической анизотропии и тензора поляризуемости молекул некоторых ароматических соединений, содержащих два бензольных кольца, с целью уточнения формы этих молекул и взаимного расположения бензольных колец.



Интенсивности анизотропного рассеяния растворов в CCl_4: *1* — дифенилового эфира, *2* — бензофенона, *3* — дифенила, *4* — дифениламина

В качестве объектов исследования нами были выбраны следующие вещества: дифенил, дифенилметан, дибензил, дифениловый эфир, дифениламин и бензофенон. Вещества растворялись в четыреххлористом углероде, циклогексане, гептане и бензоле в небольших концентрациях $1 \div 8$ % (в бензоле до 15 %) и измерялась интенсивность параллельной составляющей рассеянного света. Результаты исследования растворов четырех веществ (из шести перечисленных выше) в четыреххлористом углероде приведены на рисунке. По оси абсцисс отложены объемные концентрации, по оси ординат — относительные интенсивности анизотропного рассеяния растворов при облучении светом *D*-линий Na. За единицу принята интенсивность анизотропного рассеяния бензола. Для перехода к константе рассеяния $R_{ан}$ полученные интенсивности необходимо помножить на $5{,}5 \cdot 10^{-6}$. Величины оптической анизотропии растворенных молекул γ^2 вычислялись из формулы

$$R_{ан} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \cdot \frac{13}{45}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (N'\gamma^2 + N''\gamma^2_{эф}),$$

где n — показатель преломления раствора, N' и N'' — соответственно числа молекул растворенного вещества и растворителя в 1 см³ раствора, $\gamma^2_{эф}$ — эффективная оптическая анизотропия молекул растворителя.

Известно, что во многих случаях тензор поляризуемости молекулы можно рассчитать по простому правилу сложения тензоров ее отдельных связей или отдельных структурных элементов. Для поляризуемостей бензольного кольца и отдельных связей имеются следующие данные [3, 4]. Бензол: $\alpha_1 = \alpha_2 = 123{,}1 \cdot 10^{-25}$; $\alpha_3 = 63{,}5 \cdot 10^{-25}$, связь С — Н: $\alpha_\parallel = 7{,}9 \cdot 10^{-25}$ и $\alpha_\perp = 5{,}8 \cdot 10^{-25}$; связь С — С: $\alpha_\parallel = 18{,}8 \cdot 10^{-25}$ и $\alpha_\perp = 0{,}2 \cdot 10^{-25}$; связь С = О: $\alpha_\parallel = 19{,}9 \cdot 10^{-25}$ и $\alpha_\perp = 7{,}5 \cdot 10^{-25}$. Для связей С — О и С—N

Результаты измерений и вычислений оптической анизотропии, формы и главных поляризуемостей молекул

Вещество	Средняя поляризуемость из рефракции $\alpha \cdot 10^{25}$	Измеренная оптическая анизотропия $\gamma^2 \cdot 10^{48}$	Форма молекулы	Угол θ между бензольными кольцами	Главные поляризуемости		
					α_X	α_Y	α_Z
Дифенил	208	160		0°	257,3	242,9	123,7
Дифенилметан . .	219,5	61		119°	240,5	167,9	249,4
Дибензил	238	210		0°	295,4	275,2	144,8
Дифениловый эфир	210,5	80		126°	241,0	151,6	239,4
Дифениламин . .	226	195		180°	286,8	136,7	253,8
Бензофенон . . .	226	130		155°	276,7	151,2	250,9

были приняты те же данные, что и для связи C — C. Связь N — H можно принять изотропной: $\alpha = 7{,}5 \cdot 10^{-25}$.

В таблице приведены все результаты измерений и вычислений.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова
и
Военно-транспортная академия
им. Л. М. Кагановича

Цитированная литература

1. Вукс М. Ф., Богданов И. А., Елфимов В. И., Изв. АН СССР, Серия физич., **17**, 531 (1953).
2. Вукс М. Ф., Елфимов В. И., ДАН СССР, **92**, 29 (1952).
3. Стюарт Г., Структура молекул. ОНТИ НКТП, Харьков — Киев, 1937.
4. Denbigh K. G., Trans. Faraday Soc., **36**, 939 (1940).

Г. С. ЛАНДСБЕРГ, А. И. ШАТЕНШТЕЙН, Г. В. ПЕРЕГУДОВ, Е. А. ИЗРАИЛЕВИЧ и Л. А. НОВИКОВА

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ ДИФЕНИЛА И ДЕКАДЕЙТЕРОДИФЕНИЛА

Значение исследования молекулярных спектров дейтерозамещенных для теоретической интерпретации и расчета спектров общеизвестно. Однако до сих пор получение дейтерозамещенных веществ было сопряжено с большими трудностями. Новые возможности получения дейтерированных ароматических углеводородов возникли в результате исследования реакции изотопного обмена в жидком дейтероаммиаке при катализе амидом калия [1, 2].

Три препарата декадейтеродифенила были приготовлены двух- и трехкратной обработкой химически чистого дифенила свежими порциями раствора амида калия в жидком дейтероаммиаке, полученном в особом реакторе взаимодействием между нитридом магния и тяжелой водой (99,6% D). Препараты очищались растворением в бензоле, выпариванием и двухкратной возгонкой в вакууме.

Контроль степени дейтерирования при помощи соотношения интенсивностей инфракрасных полос поглощения CH- и CD-колебаний показал, что содержание декадейтеродифенила в препарате было не ниже 95 %.

Таблица 1

Типы колебаний молекул дифенила и декадейтеродифенила

Класс колебаний	Число колебаний данного класса	Поляризация	Правила отбора: ИКС	Правила отбора: СКР
A_g	11	p	—	+
A_u	4	—	—	—
B_{1g}	10	dp	—	+
B_{1u}	6	p_x	+	—
B_{2g}	6	dp	—	+
B_{2u}	10	p_y	+	—
B_{3g}	3	dp	—	+
B_{3u}	10	p_z	+	—

Для исследования спектров комбинационного рассеяния были разработаны специальные сосуды (объемом 0,5 ÷ 1,0 см³) и трехлинзовая конденсорная система, обеспечивающие равномерное освещение щели высотой 1 мм при полном заполнении коллиматора [3].

Спектрограф 1 : 4,7 с разрешающей способностью 18 Å мм$^{-1}$, экспозиции 12—18 час при возбуждении линией 4358 Å от лампы Сосинского [4]. Спектры инфракрасного поглощения в области 2 ÷ 15 μ получены на двухлучевом саморегистрирующем спектрофотометре Физического института АН СССР [5] с монохроматором ИКС-11. Толщина кювет 0,05 ÷ 0,1 мм. Как при комбинационных, так и при инфракрасных исследованиях вещества поддерживались в расплавленном состоянии ($t = 70°$ C).

Молекула дифенила $C_{12}H_{10}$ и декадейтеродифенила $C_{12}D_{10}$ относится к классу симметрии $V_h = D_{2h}$.

В табл. 1 приведены число и возможные типы колебаний молекул $C_{12}H_{10}$ и $C_{12}D_{10}$. Знаком «плюс» отмечены активные в данном спектре частоты, знаком «минус» — запрещенные.

Таким образом, из 60 возможных колебаний 30 активно в спектре комбинационного рассеяния (из них 11 поляризованных, 19 деполяризованных); 26 — активно в спектре поглощения, а 4 — запрещены в обоих спектрах.

Мы наблюдали в спектре комбинационного рассеяния дифенила 24 частоты, в спектре декадейтеродифенила — 23.

В спектре поглощения в области 2 ÷ 15 μ отмечено у $C_{12}H_{10}$ 37 частот, у $C_{12}D_{10}$ — 40 частот.

Для предварительного выделения фундаментальных частот принималось,

Таблица 2

Инфракрасные и комбинационные спектры $C_{12}H_{10}$ и $C_{12}D_{10}$*

№ п/п	ν, см$^{-1}$	Тип полосы	Интерпретация	№ п/п	ν, см$^{-1}$	Тип полосы	Интерпретация
1	2	3	4	1	2	3	4
1	168(1/2)	к. р.	Основной	1	122(1 1/2)	к. р.	Основной
2	267(2, д)	к. р.	»	2	248(2, д)	к. р.	»
3	(270)	и. к.	»	3	(250)	и. к.	»
4	315(1 1/2)	к. р.	»	4	300(1 1/2)	к. р.	»
5	(370)	и. к.	»	5	(300)	и. к.	»
6	407(3, д)	к. р.	»	6	355(2, д)	к. р.	»
7	540(0)	к. р.	»	7	(450)	и. к.	»
8	(590)	и. к.	»	8	540(0)?	к. р.	»
9	612(2 1/2)	к. р.	»	9	(560)	и. к.	»
10	(670)	и. к.	»	10	589(2 1/2)	к. р.	»
11	700(о. с.)	и. к.	»	11	652(4)	к. р.	»
12	740(о. с.)	и. к.	»	12	(680)	и. к.	»
13	742(4)	к. р.	»	13	692(3)	к. р.	»
14	780 (1, д)	к. р.	»	14	710(о. сл.)	и. к.	250+450
15	780(с)	и. к.	»	15	713(0)?	к. р.	Основной
16	838(1 1/2)	к. р.	»	16	750(ср.)	и. к.	»
17	840(ср.)	и. к.	»	17	780(1/2)	к. р.	»
18	897(0)?	к. р.	»	18	790(ср.)	и. к.	»
19	910(ср.)	и. к.	»	19	820(о. с.)	и. к.	»
20	965(1/2)	к. р.	»	20	835(1/2)	к. р.	»
21	970(сл.)	и. к.	»	21	840(1/2)	к. р.	»
22	990(ср.)	и. к.	267+700	22	840(с.)	и. к.	»
23	1010(с.)	и. к.	Основной	23	870(4)	к. р.	»
24	1003(8)	к. р.	»	24	880(сл.)	и. к.	240+680
25	1032(4)	к. р.	»	25	920(ср.)	и. к.	Основной
26	1040(ср.)	и. к.	»	26	948(сл.)	и. к.	652+300
27	1070(с.)	и. к.	»	27	960(10)	к. р.	Основной
28	1092(0)	к. р.	»	28	960(сл.)	и. к.	650+300
29	1100(о. сл.)	и. к.	652+450	29	980(с.)	и. к.	Основной
30	1120(о. сл.)	и. к.	355+750	30	1010(сл.)	и. к.	352+680
31	1156(2, д)	к. р.	Основной	31	1070(0)?	к. р.	Основной
32	1160(ср.)	и. к.	»	32	1100(о. сл.)	и. к.	652+450
33	1185(1 1/2)	к. р.	»	33	1120(о. сл.)	и. к.	352+750
34	1180(ср.)	и. к.	»	34	1188(8)	к. р.	Основной
35	1125(1, д)	к. р.	2×612	35	1200(сл.)	и. к.	»
36	1270(сл.)	и. к.	612+670	36	1260(ср.)	и. к.	»
37	1280(10, д)	к. р.	Основной	37	1320(с.)	и. к.	»
38	1287(сл.)	и. к.	1003+270	38	1345(0)	к. р.	»
39	1326(0)?	к. р.	Основной	39	1350(о. с.)	и. к.	»
40	1310(ср.)	и. к.	»	40	1380(с.)	и. к.	»
41	1330(ср.)	и. к.	»	41	1410(ср.)	и. к.	960+450
42	1380(ср.)	и. к.	»	42	1412(6)	к. р.	Основной
43	1430(о. с.)	и. к.	»	43	1440(ср.)	и. к.	»
44	1452(0)	к. р.	»	44	1530(ср.)	и. к.	»
45	1480(о. с.)	и. к.	»	45	1540(ср.)	и. к.	»
46	1504(4)	к. р.	»	46	1566(8, д)	к. р.	»
47	1560(с.)	и. к.	»	47	1574(10)	к. р.	»
48	1580(с.)	и. к.	»	48	1580(с.)	и. к.	»
49	1592(6)	к. р.	»	49	1610(ср.)	и. к.	»
50	1611(8)	к. р.	»	50	1640(о. сл.)	и. к.	960+680
51	1655(сл.)	и. к.	1003+670	51	1690(о. сл.)	и. к.	960+750
52	1748(ср.)	и. к.	1003+740	52	1870(о. сл.)	и. к.	1190+680

* В графе «ν, см$^{-1}$» значения частот, приведенные в скобках, вычислены по составным тонам. Около цифр в скобках для спектра комбинационного рассеяния дана визуальная оценка интенсивности по десятибалльной шкале, д — диффузная полоса, дв — двойная; для инфракрасного спектра о. с. обозначает очень сильную, с.— сильную, ср.— среднюю, сл.— слабую, о. сл.— очень слабую полосы.

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	ν, см⁻¹	Тип полосы	Интерпретация	№ п/п	ν, см⁻¹	Тип полосы	Интерпретация
1	2	3	4	1	2	3	4
53	1795(ср.)	и. к.	1003+780	53	2220(о. с.)	и. к.	Основной
54	1886(ср.)	и. к.	1280+590	54	2260(о. с.)	и. к.	»
55	1953(ср.)	и. к.	1280+670	55	2270(о. с.)	и. к.	»
56	2617(о. с.)	и. к.	1611+1010	56	2272(3)	к. р.	»
57	3000(о. с.)	и. к.	Основной	57	2280(2)	к. р.	»
58	3020(о. с.)	и. к.	Основной	58	2297(3)	к. р.	Основной
59	3060(3, дв.)	к. р.	»	59	2400(о. сл.)	и. к.	1570+820
60	3900(о. сл.)	и. к.	3060+840	60	2840(о. сл.)	и. к.	1412+1440
61	4590(сл.)	и. к.	3060+1560	61	3020(о. сл.)	и. к.	2270+560
				62	3300(о. сл.)	и. к.	1570+1580
				63	4380(о. сл.)	и. к.	2270+2260

что все линии комбинационного рассеяния относятся к фундаментальным, а среди инфракрасных полос имеются и составные частоты.

Вследствие наличия центра симметрии i у $C_{12}H_{10}$ и $C_{12}D_{10}$ в спектре поглощения активными могут быть лишь составные частоты типа $(\nu_{\text{комб}} + \nu_{\text{инфр}})$ и четные тона спектра поглощения. Это обстоятельство облегчило выделение фундаментальных инфракрасных частот, удовлетворительно объясняющих весь наблюденный спектр (табл. 2). Необходимо отметить, что подобное выделение фундаментальных частот не свободно от ошибок и носит предварительный характер.

Проводится исследование спектров $C_{12}H_{10}$ и $C_{12}D_{10}$ в области $15 \div 25\ \mu$, а также исследуется степень деполяризации линий спектра комбинационного рассеяния. Это позволит в значительной степени уточнить полученные результаты.

**Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
и
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова**

Цитированная литература

1. Шатенштейн А. И., ДАН СССР, **40**, 1029 (1950).
2. Шатенштейн А. И., Израилевич Е. А., ДАН СССР, **94**, 941 (1954).
3. Раутиан С. Г., ЖЭТФ, **27**, *5* (*11*), 625 (1954).
4. Сосинский М. Л., Изв. АН СССР, Серия физич., **17**, 5, 621 (1953).
5. Малышев В. И., Марков М. Н., Шубин А. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **17**, *5*, 654 (1953).

М. А. КОВНЕР

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ МОНОАЛКИЛ- И ПОЛИМЕТИЛБЕНЗОЛОВ*

* Работа опубликована в ДАН СССР, 97, *2*, 229 (1954); ЖЭТФ, 26, *6*, 704 (1954).

Л. М. СВЕРДЛОВ и И. Н. ЗАЙЦЕВА

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ДИБОРАНА

Ряд авторов предложил этиленоподобную модель диборана B_2H_6: два атома бора и четыре атома водорода находятся в одной плоскости, а остальные два атома водорода расположены на линии, перпендикулярной к этой плоскости и проходящей через середину связи В—В на равных расстояниях от этой плоскости.

Интерпретация колебательных спектров диборана и его изотопозамещенных

Координаты	Симметрия	$B^{11}_2H_6$ набл.	$B^{11}_2H_6$ выч.	$B^{10}_2H_6$ набл.	$B^{10}_2H_6$ выч.	$B^{10}_2D_6$ набл.	$B^{10}_2D_6$ выч.	$B^{10}_2D_2H_4$ выч.	$B^{10}_2H_2D_4$ выч.
q	A_g	2524	2518		2524	1860	1859	2524	1842
q'	A_g	2104	2078		2083	1511	1525	1543	2093
α	A_g	1180	1181		1188	929	937	1188	951
Q	A_g	794	791	820	820	726	702	791	715
α'	A_u	829	829	829	829	592	593	829	593
q'	B_{2g}	1747	1742	—	1746	1273	1284	1300	1730
α'	B_{2g}	1035	1035	1044	1054	870	871	1053	876
q	B_{2u}	2612	2609	2625	2626	1999	2003	2626	2003
β	B_{2u}	950	953	—	954	705	694	953	695
α'	B_{2u}	368	372	368	373	262	273	276	369
q	B_{1g}	2591	2582	—	2608	1980	2000	2608	2000
α'	B_{1g}	920	918	930	943	740	755	943	755
q'	B_{1u}	1915	1929	1920	1938	1465	1455	1456	1938
α'	B_{1u}	973	965	977	972	728	736	961	747
α'	B_{3g}	1012	1015		1015	730	726	839	924
q	B_{3u}	2525	2526	2528	2531	1845	1844	2531	1853
q'	B_{3u}	1602	1607	1606	1613	1205	1195	1200	1607
α	B_{3u}	1177	1171	1181	1178	881	883	1176	888

Мы провели расчет частот нормальных колебаний и постоянных потенциальной энергии диборана, пользуясь методом М. Ельяшевича. В случае диборана имеется 18 нормальных колебаний. При расчете кинематических коэффициентов были использованы следующие геометрические параметры: r (В—Н) $= 1{,}18$ Å, r (В—Н′) $= 1{,}39$ Å, $\angle$ НВН $= 120°$, $\angle$ НВН′ $= 100°$. Для определения 33 независимых силовых коэффициентов мы использовали частоты изотопных молекул $B^{11}_2H_6$, $B^{10}_2H_6$ и $B^{10}_2D_6$. Силовые коэффициенты были определены по методу вариации постоянных. Корни вековых уравнений вычислялись по методу итерации Л. Маянца. Результаты расчета представлены в таблице, из которой можно сделать вывод, что интерпретация колебательных спектров произведена правильно, а следовательно, верна этиленоподобная модель диборана, на основе которой произведена интерпретация и расчет частот диборана. Кроме силовых коэффициентов, был произведен также расчет системы коэффициентов влияния диборана, дающих более полную характеристику силового поля молекулы. Выяснены особенности силового поля диборана: сравнение коэффициентов влияния связей ВН показывает, что внутренняя связь В———Н в два раза слабее внешней связи В—Н; обращает на себя внимание малая прочность угла НВН′ и очень сильное взаимодействие этих типов углов, а также сравнительно большая прочность углов Н′ВВ и ВН′В.

Саратовский гос. университет
им. Н. Г. Чернышевского

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ и Л. А КЛИМОВА

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

В предыдущей работе [1] было показано, что ароматический углеворород коронен, состоящий из семи конденсированных колец, в замороженных при 70° К гексановых и гептановых растворах, обнаруживает оразительную тонкую структуру, характерные особенности которой Δν, распределение интенсивности) зависят от растворителя. Эти резульаты в настоящей работе были подтверждены и расширены с нормальными арафиновыми углеводородами от гексана до нонана в качестве раствоителей и с ароматическими углеводородами — короненом, 3—4-бензиреном и пиреном.

К о р о н е н. Во всех растворителях наблюдаются три группы линий;

а) яркие резкие дублеты с хорошо сохраняющимся постоянством Δν; ри переходе от более легких к более тяжелым растворителям Δν систеатически убывает от 86 см$^{-1}$ в случае гексана до 44 см$^{-1}$ в случае нонана; ри этом, однако, коротковолновые компоненты дублетов в различных астворителях остаются на том же месте, а длинноволновые — к ним риближаются;

б) большое число слабых, тесно расположенных линий с расстоянием ежду ними Δν ~20 см$^{-1}$;

в) область длительного свечения, расположенная при частотах 9 000 см$^{-1}$ и ниже; в этой области спектр в масляном растворе образует тчетливо выраженные триплеты; в нормальных углеводородах — гекане и гептане — каждая из узких полос триплета отчетливо разделяется на три компоненты с расстоянием между ними Δν = 60 см$^{-1}$; октане и в нонане обнаруживаются только две компоненты тонкой труктуры с тем же расстоянием 60 см$^{-1}$.

3,4-Б е н з п и р е н. Спектр флуоресценции раствора в парафиновом масле ли в бензоле состоит из двух систем двойных полос чередующейся интенивности шириной 100 ÷ 150 см$^{-1}$ каждая [2]. В нормальных парафиновых глеводородах эти полосы расщепляются на компоненты с расстоянием ежду ними 20 ÷ 40 см$^{-1}$.

Аналогичная картина имеет место в случае пирена.

Поскольку в случае коронена положение коротковолновых компонент ркких дублетов не изменяется в различных растворителях, а смещение линноволновых компонент относительно коротковолновых уменьшается о мере возрастания массы молекулы растворителя, можно предположить, то эти длинноволновые компоненты возникают в результате возбуждения едленных колебаний решетки растворителя (гроссовские частоты) за счет асти энергии испускаемого фотона. В таком случае распределение интенивности между компонентами мультиплета дает меру вероятности передачи части энергии фотона решетке растворителя.

Московский педагогический институт
им. В. И. Ленина

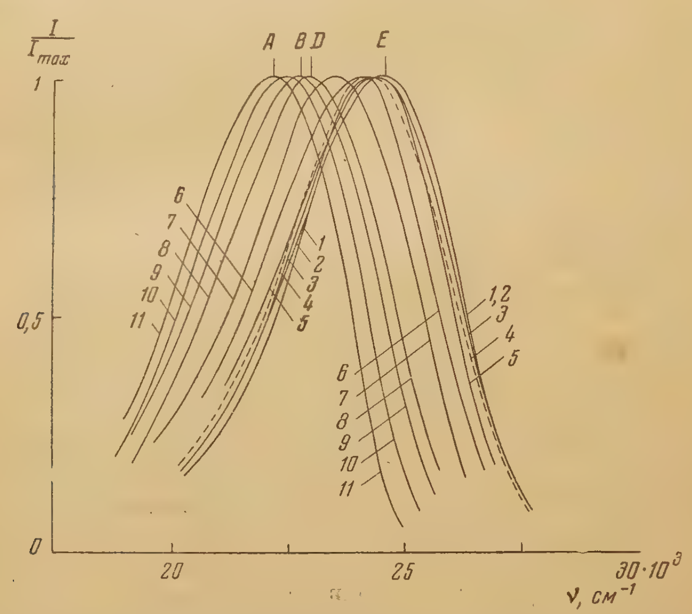
Цитированная литература

1. Ш п о л ь с к и й Э. В., И л ь и н а А. А., К л и м о в а Л. А., ДАН СССР 87, 935 (1952).
2. Ш п о л ь с к и й Э. В. и И л ь и н а А. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 585 (1951).

Б. С. НЕПОРЕНТ, Н. А. БОРИСЕВИЧ, В. П. КЛОЧКОВ и О. А. МОТОВИЛОВ

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЗАПАСА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ НА СПЛОШНЫЕ СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В недавних исследованиях [1], посвященных выяснению механизма образования сплошных спектров сложных ароматических соединений и действию различных факторов на эти спектры, авторы установили, что действие растворителя не изменяет внутримолекулярных взаимодействий и ограничивается смещением спектров исследуемых молекул. Целью настоящей работы было проследить за изменениями в спектрах, происходящими при добавлении к парам исследуемого вещества постороннего газа или пара при постепенном увеличении концентрации последнего с переходом через критическое состояние к растворам.



Зависимость положения максимума интенсивности сплошного спектра флуоресценции 3-аминофталимида в смесях с диэтиловым эфиром от концентрации эфира в смеси (концентрации см. в таблице)

Объектами наших исследований служили 3-аминофталимид и 3,6-тетраметилдиаминофталимид. Первое вещество характеризуется модуляционными спектрами, второе — спектрами затухания. В качестве посторонних веществ мы избрали диэтиловый эфир и гексан.

Было рассмотрено влияние запаса колебательной энергии на форму спектра исследованных молекул и были определены условия возбуждения спектров флуоресценции, при которых это влияние исключается.

Мы установили, что спектры флуоресценции исследованных веществ постепенно смещаются в сторону малых частот по мере увеличения концентрации постороннего вещества и перехода его из газовой фазы в жидкую через критическое состояние (см. рисунок и таблицу для системы 3-аминофталимид — диэтиловый эфир).

Смещение уровней определяется концентрацией постороннего вещества и не зависит от его агрегатного состояния. Изменения в спектре начинаются уже при давлениях диэтилового эфира порядка сотен милли

Характеристики сплошных спектров флуоресценции 3-аминофталимида в смесях с диэтиловым эфиром

№ кривой на рисунке	Агрегатное состояние эфира	t, °C	Концентрация эфира, 10^{20} молекул см$^{-3}$	Ширина полосы $\Delta\nu$, см$^{-1}$	Положение максимума ν_{max}, см$^{-1}$
1(*E*)	—	220	0,00	4100	24650
2	Газ	220	0,08	4200	24600
3	»	220	0,15	4200	24450
4	»	220	0,20	4300	24300
5	»	220	0,48	4200	24500
6	»	220	1,20	4250	24150
7	»	220	4,75	4250	23600
8(*D*)	»	220	16,5	4200	23050
	Критическое состояние	194	21,5	—	—
9(*B*)	Жидкость	190	28,5	4300	22850
10	»	100	49,6	4050	22600
11(*A*)	»	20	58,0	4000	22300

метров рт. ст. Постепенное перемещение спектров происходит без изменения их характера (соотношений ширины). Наблюдается лишь небольшое расширение спектров в переходных областях: 1) при малых давлениях постороннего газа и 2) вблизи критического состояния эфира.

В первом случае расширение спектров обусловлено существованием изучаемых молекул в различных состояниях взаимодействия с молекулами эфира. Эти взаимодействия усредняются уже при концентрации эфира порядка $3{,}5\cdot10^{19}$ молекул см$^{-3}$ (1000 мм рт. ст.). Столкновения исследуемых молекул с молекулами посторонних веществ таким образом весьма эффективны и, повидимому, происходят с затяжкой во времени.

Во втором случае расширение спектров обусловлено, повидимому, флуктуациями плотности эфира вблизи критического состояния.

Полученные результаты подтверждают, что добавление посторонних веществ влияет в основном на положение электронных уровней исследуемых молекул. Межмолекулярные взаимодействия, вызывающие смещение уровней, определяются главным образом дисперсионными силами. Нами детализирован характер этих взаимодействий. Отсутствие резкого изменения спектров при прохождении критического состояния согласуется с результатами других исследований. Сопоставление с этими результатами показывает также, что введение в ароматические соединения замещающих групп облегчает воздействие на их молекулы посторонних частиц.

Цитированная литература

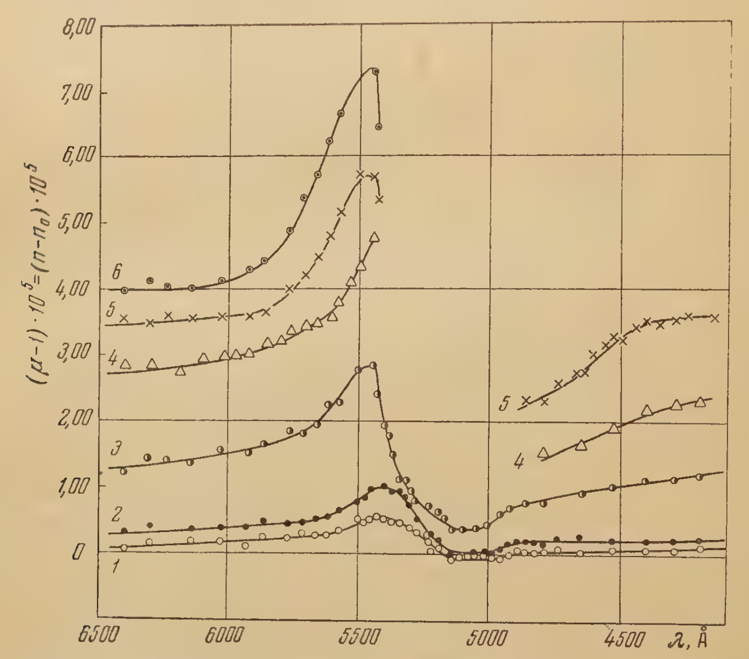
1. Непорент Б. С., ЖЭТФ, **21**, 172 (1951).
2. Непорент Б. С., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 533 (1951).
3. Непорент Б. С., Зелинский В. В., Клочков В. П., ДАН СССР, **92**, 927 (1953).

И. С. ГОРБАНЬ и А. А. ШИШЛОВСКИЙ

АНОМАЛЬНАЯ ДИСПЕРСИЯ СВЕТА В РАСТВОРАХ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Для исследования дисперсии в области поглощения авторы использовали метод скрещенного со спектральным аппаратом интерферометра типа Релея аналогично тому, как это было сделано Д. С. Рождественским при исследовании аномальной дисперсии в парах металлов.

В качестве объектов исследования были избраны растворы сложных органических соединений типа красителей (флуоресцеина, иод-эозина, фуксина, цианина, родамина В и др.), обладающих «простыми» полосами поглощения в видимой области спектра.



Система дисперсионных кривых для нескольких концентраций водного раствора иод-эозина: *1* — $C = 5\cdot 10^{-6}$ г см$^{-3}$; *2* — $C = 1\cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$, *3* — $C = 2{,}5\cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$, *4* — $C = 5\cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$, *5* — $C = 6{,}67\cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$, *6* — $C = 8{,}11\cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$

Оказалось, что, в отличие от паров с линейчатым спектром поглощения, дисперсионные кривые исследованных растворов сложных органических соединений обладают асимметрией внутри «простых» полос поглощения (см. рисунок), состоящей в том, что максимум дисперсионной кривой значительно более резко выражен, чем ее минимум. Это находится в неразрывной связи с асимметрией кривых поглощения, состоящей в том, что в коротковолновую сторону от максимума кривая поглощения спадает медленнее, чем в длинноволновую. В том случае, когда с коротковолновой стороны от главного наблюдается выраженный в той или иной мере побочный максимум поглощения, минимум дисперсионной кривой выражен еще слабее, а иногда почти полностью отсутствует.

Попытки сопоставить полученные экспериментальные результаты с теорией А. С. Давыдова [1] показали, что ход дисперсионных кривых указанных растворов с длинноволновой стороны от максимума поглощения вплоть

* Подробное изложение см. Труды физ. факультета Киевского гос. университета, *10* (1955).

до максимума кривой дисперсии может быть описан с удовлетворительной степенью точности гиперболической функцией. Это соответствует (согласно предположениям А. С. Давыдова) слабому взаимодействию молекул растворенного вещества с растворителем. Попытка описать экспериментальную кривую дисперсии функцией типа гауссовой кривой ошибок, полученной А. С. Давыдовым для случая сильного взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем в сравнительно большом интервале длин волн, оказалась безуспешной.

Исследования концентрационных зависимостей показателей преломления показали, что при малых концентрациях растворов, в согласии с теорией А. С. Давыдова, аналогично парам обнаруживается линейная функция.

На основе исследований концентрационных зависимостей кривых дисперсии, которые, как оказалось, в пределах отдельных спектральных областей имеют специфический для каждого вещества вид, а также непосредственного доказательства слабого влияния на эти зависимости со стороны некоторых растворителей авторам удалось построить новый прием дисперсионного количественного анализа многокомпонентных жидких растворов.

Произведенная авторами проверка основ этого приема в видимой области спектра при анализе трехкомпонентных растворов некоторых углеводородов (искусственно приготовленных фракций бензинов) дала хорошие результаты.

Физический факультет
Киевского гос. университета
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Давыдов А. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 17, 5, 523 (1953).

А. А. ШИШЛОВСКИЙ

МЕТОД КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КАК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ПРИ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ *

Проведенные автором и его сотрудниками [1] систематические исследования растворов люминесцирующих электролитов солей тяжелых металлов привели к разработке методики, позволяющей решать простыми оптическими средствами вопрос о составе продуктов ассоциации ионов.

В основу предлагаемого метода положена идея анализа функциональной зависимости какого-либо из оптических свойств раствора от изменения концентрации его структурообразующих компонентов.

Для анализа выбираются такие оптические свойства раствора, как люминесценция, поглощение, преломление света и т. д., которые локальным образом связаны с новыми химическими образованиями. Кроме того, эти оптические свойства линейным образом связаны с концентрацией, т. е. являются аддитивными величинами.

Анализ проводится в предположении, что в случае обратимых химических реакций типа $nA + mB \rightleftarrows A_nB_m$ имеет место, как известно, например, для бинарных растворов, связь концентраций структурообразующих компонентов раствора A и B с концентрацией продуктов их реакции AB в следующем виде:

* Подробное изложение см. Труды физ. факультета Киевского гос. университета, 8 (1954).

$$C_A^n C_B^m = \alpha C_{A_n B_m}.$$

Из приведенного соотношения вытекает весьма простая возможность определения чисел n и m компонентов А и В. Для этого необходимо создать такие условия, при которых концентрация одного из компонентов раствора остается постоянной, а концентрация другого изменяется, и наоборот. В результате по порядку полученной концентрационной функции можно судить о числе элементов данного компонента, которые входят в состав образующихся соединений.

Метод концентрационных оптических функций применим в тех случаях, когда используемые для анализа оптические свойства, оставаясь качественно неизменными, изменяются только количественно.

В докладе приведены также примеры применения рассматриваемого метода в других случаях, например при фотохимических обратимых реакциях и при нарушении равновесия системы при изменении температуры раствора.

Физический факультет
Киевского гос. университета
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Гордон Б. Е., Шишловский А. А., ЖФХ, 14, 1419 (1940); Белый М. У., Кондиленко И. И., Шишловский А. А., в «Сборнике, посвященном памяти С. И. Вавилова».— Изд. АН СССР, М.— Л., 1952; Кондиленко И. И., Шишловский А. А., ДАН СССР, 35, *6*, *8* (1942).

П. А. БАЖУЛИН, С. Г. РАУТИАН, А. И. СОКОЛОВСКАЯ
и М. М. СУЩИНСКИЙ

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ШИРИНЫ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В настоящей работе даны результаты проведенных нами исследований в области методики измерений ширины и контура линий комбинационного рассеяния, а также полученные при помощи спектрографа данные для некоторых линий.

Как известно, при исследовании спектральных линий приходится считаться с наличием ряда факторов, влияющих на их наблюдаемую ширину и форму. Такими искажающими факторами являются диффракция на апертурной диафрагме спектрографа, дефекты оптической системы, конечные значения ширины щели и разрешающей способности фотослоя. В случае линий комбинационного рассеяния необходимо учитывать также ширину возбуждающей линии.

Искажающее действие каждого из указанных выше факторов зависит не только от ширины, но и от формы соответствующих им аппаратных функций, а также от формы изучаемых линий. Поэтому раздельный учет влияния каждого из искажающих факторов при исследовании ширины и формы комбинационных линий сопряжен со значительными трудностями. Однако раздельный учет этих факторов вовсе не является необходимым: для того чтобы полностью исключить влияние всех искажающих факторов и по наблюдаемому контуру комбинационной линии найти ее истинный контур, достаточно иметь данные о наблюдаемом контуре возбуждающей линии [1]. Поэтому в настоящей работе, наряду с измерением ширины и контура линий комбинационного рассеяния, было проведено исследование наблюдаемого контура возбуждающей линии. При помощи

Ширина линий комбинационного рассеяния

Вещество	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	I_∞	δ, см$^{-1}$	I_0 ИСП-51	$\delta_{эфф}$, см$^{-1}$	$\delta_{выч}$, см$^{-1}$
Толуол	521	210	3,2	100	2,1	2,3
	1031	230	2,0	130	1,8	1,8
	1211	260	3,4	120	2,2	2,7
	1605	310	6,5	85	3,6	7,5
Циклогексан	802	500	2,0	250	2,0	2,0
	1029	480	10	105	4,6	11
	1267	440	11	90	4,9	12
	1445	470	12	85	5,5	14
Циклопентан	889	550	9	150	3,7	8
	1031	270	20	44	6,2	16
	1449	300	17	42	7,2	19
Циклопентен	900	350	5,2	140	2,5	3,7
	1108	460	6,6	130	3,5	7,0
	1614	380	3,2	150	2,5	3,7
Метилциклогексан	770	300	3,2	115	2,6	4,0

полученных данных по наблюдаемым контурам линий комбинационного рассеяния были найдены их истинные контуры и ширина.

Измерения производились с трехпризменным спектрографом В-III с линейной дисперсией около 56 см$^{-1}$ на 1 мм в области линии 4358 Å. Полученные результаты измерения ширины ряда линий комбинационного рассеяния приведены в таблице. Исследование контуров линий показало, что все они, в пределах погрешностей измерений, описываются дисперсионной кривой.

Полученные данные о ширине линий комбинационного рассеяния в широком интервале значений этого параметра были использованы нами для более строгого обоснования предложенного ранее метода эффективной ширины линий [2].

Для того чтобы установить соответствие величин, полученных по методу эффективной ширины линий (с использованием для I_0 данных работ [3]), результатам прямых измерений δ, мы сопоставили для ряда линий те и другие значения. Оказалось, что зависимость между $\delta_{эфф}$ и δ (при $\delta_{эфф} > 2$) может быть выражена формулой:

$$\delta = 3{,}4(\delta_{эфф} - 1{,}4).$$

В таблице в столбце $\delta_{выч}$ приведены результаты вычисления δ по этой формуле. Как можно видеть, расхождения прямого и косвенного методов измерения ширины линий при подобном пересчете величин $\delta_{эфф}$ не выходят за пределы ошибок измерений.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Сущинский М. М., ЖЭТФ, 25, 87 (1953).
2. Сущинский М. М., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, 387 (1950); **17**, 608 (1953); ЖЭТФ, 22, 765 (1952).
3. Бажулин П. А. и др., Изв. АН СССР, ОХН, *1*, 14 (1941); *3*, 198 (1943); *1*, 7 (1946); *6*, 480 (1949); *5*, 501 (1950); Бажулин П. А. и Стерин Х. Е., Изв. АН СССР, Серия физич., **11**, 456 (1947).

И. В. ПЕЙСАХСОН

УЧЕТ ИСКАЖАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МОНОХРОМАТОРА НА НАБЛЮДАЕМЫЙ КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

Конечная ширина щелей монохроматора, диффракция на границах световых пучков и аберрации оптической системы вносят искажения в результаты спектрофотометрических измерений. Поэтому наблюдаемые на опыте контуры спектральных линий и полос не выражают истинного спектрального распределения энергии, поступающей в прибор.

Пусть $F(x)$ — функция, выражающая наблюдаемый контур линии (x — измеренное в волновых числах расстояние от некоторой фиксированной точки контура). Тогда задача нахождения функции $f(x)$, выражающей истинный контур, сводится к последовательному решению двух интегральных уравнений. Когда спектральная ширина входной и выходной щелей монохроматора одинакова, это решение может быть получено в виде бесконечного ряда:

$$f(x) = F(x) - F^{(\mathrm{II})}(x)\frac{(\Delta\nu)^2}{12} + F^{(\mathrm{IV})}(x)\frac{(\Delta\nu)^4}{240} - \ldots, \qquad (1)$$

где $\Delta\nu$ — эффективная спектральная ширина щелей.

Если ширина щелей больше нормальной и превышает размеры аберрационного пятна рассеяния в изображении точки, то величина $\Delta\nu$ может быть определена из соотношения

$$(\Delta\nu)^2 = s^2 + s_0^2, \qquad (2)$$

где s — выраженная в волновых числах ширина щелей монохроматора, s_0 — нормальная ширина щелей в тех же единицах.

Ряд (1) сходится в том же промежутке, что и степенной ряд функций $F(x)$. Расчет показывает, что если эффективная спектральная ширина щелей — одного порядка с истинной полушириной линии, то трех членов ряда достаточно для получения значений $f(x)$ с той же точностью, что и погрешности фотометрических измерений (под полушириной линии понимается полуразность абсцисс, для которых ординаты равны половине максимальной).

Таким образом, зная аналитическое выражение наблюдаемого на опыте контура спектральной линии $F(x)$ и вычисляя его четные производные $F^{\mathrm{II}}(x)$, $F^{\mathrm{IV}}(x)$ и т. д. (или графически дифференцируя кривую $F(x)$), можно находить с точностью, достаточной для практических целей, не прибегая к сложным расчетам, истинный контур линии $f(x)$. Изложенный метод одинаково применим к линиям и полосам как испускания, так и поглощения. Он удобен в практическом применении, так как дифференцирование функции, заданной аналитически или графически, выполняется без труда.

Настоящая работа выполнена по предложению кафедры научной и прикладной спектроскопии физического факультета ЛГУ, руководимой В. М. Чулановским. Более подробно данный метод и его приложения к расчету истинного контура полосы поглощения будут опубликованы в другом месте.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

П. П. ШОРЫГИН и Л. З. ОСИТЯНСКАЯ

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ЗАВИСИМОСТЬ ЕГО ОТ ЧАСТОТЫ*

Интенсивность линий I в спектрах комбинационного рассеяния в обычных условиях быстро возрастает при увеличении частоты ν падающего (возбуждающего) света. По Плачеку, I приблизительно пропорциональна ν^4 и, грубо говоря, пропорциональна также квадрату производной поляризуемости молекулы α по нормальной ядерной координате Q_n $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_n}\right.$ или $\left.\alpha'\right)$. Теория Плачека развита для условий очень большого удаления частот ν от частот электронных переходов ν_e вещества. В этих условиях, действительно, α' почти не зависит от ν и тогда I пропорционально ν^4; если же разность $\nu_e-\nu$ не очень велика, то, по Плачеку, I пропорционально $\nu^4(\nu_e-\nu)^{-2}$. Согласно полуклассической теории, при преобладающем значении одного близкого электронного уровня для линий валентных колебаний

$$I = \text{const}\cdot\nu^4(\nu_e^2+\nu^2)^2(\nu_e^2-\nu^2)^{-4},$$

или (менее точно)

$$I = \text{const}\cdot\nu^4(\nu_e-\nu)^{-4}.$$

В настоящей работе была исследована зависимость $I = f(\nu)$ на ряде соединений с сопряженными и несопряженными кратными связями $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$, NO_2. Измерение интегральной интенсивности линий валентных колебаний этих связей производилось методом фотографической фотометрии с применением внутреннего эталона (исследовались растворы в циклогексане). Для каждой возбуждающей частоты ν (18307, 22938, 24705 и 27388 см$^{-1}$) измерялось отношение интенсивностей исследуемой линии и эталонной линии комбинационного рассеяния циклогексана (1440 см$^{-1}$); интенсивность эталонной линии приблизительно удовлетворяет соотношению $I=\text{const}\cdot\nu^4$.

Наши измерения показали, что при увеличении ν интенсивность линий комбинационного рассеяния возрастает в полтора-два раза быстрее, чем по соотношению $I=\text{const}\cdot\nu^4$, очевидно, за счет возрастания α'. Интенсивность линий сопряженных кратных связей возрастает быстрее, чем интенсивность линий несопряженных связей. Соотношение $I=\text{const}\cdot\nu^4$ должно строго выполняться только при чрезвычайном удалении полос поглощения (которое практически не имеет места). Можно сказать, что само существование заметного комбинационного рассеяния света связано с тем, что ν_e не слишком далеки, и тем самым — с отклонениями от соотношения $I=\text{const}\cdot\nu^4$.

По данным о зависимости $I = f(\nu)$ можно сделать приблизительную оценку возможного значения частоты электронного перехода ν_e, обусловливающего интенсивность линии комбинационного рассеяния. Если пользоваться для расчета уравнением полуклассической теории (см. выше), получаются правдоподобные значения ν_e, лежащие в области, где имеются в действительности интенсивные полосы поглощения. Общепринятое уравнение, основанное на теории Плачека, дает заниженные значения ν_e (в области до начала интенсивных полос поглощения); другие данные также указывают на то, что оно не удовлетворительно и не отражает правильно причин изменения поляризуемости молекул при колебаниях ядер и тем самым—происхождения комбинационного рассеяния света.

---

* Подробное изложение доклада см. ДАН СССР, 98, *1*, 51 (1954).

Сравнения скорости возрастания I, а также интенсивности полос поглощения у моноолефинов и диенов показывают, что бо́льшая близость и бо́льшая интенсивность первой полосы поглощения у диенов приблизительно в равной мере обусловливают бо́льшую интенсивность линий сопряженных двойных связей $C=C$ в спектрах комбинационного рассеяния диенов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Л. М. КУЦЫНА и П. П. ШОРЫГИН

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ОБЛАСТИ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Наблюдение спектров комбинационного рассеяния в области полосы поглощения возможно при отсутствии флуоресценции в исследуемой части спектра; практически это имеет место, если среднее время жизни молекулы в возбужденном состоянии очень мало́ (менее 10^{-11} сек). Малое время жизни обусловливает большую ширину компонент колебательной структуры полосы поглощения, а при значительной ширине этих компонент они сливаются и колебательная структура исчезает.

Имея в виду теоретические представления полуклассической и квантовой трактовки комбинационного рассеяния, можно предполагать, что при приближении частоты падающего света к полосе поглощения должны наиболее резко усиливаться именно те линии комбинационного рассеяния, которым соответствуют нормальные координаты, существенно изменяющие равновесные значения при данном электронном возбуждении. В то же время именно такие нормальные колебания могут быть представлены в колебательной структуре полосы поглощения. Можно также допустить, что чем шире система компонент колебательной структуры полосы поглощения, отвечающая определенному нормальному колебанию, тем более эффективным должен быть уровень электронного возбуждения для соответствующей линии комбинационного рассеяния.

Для того чтобы установить на опыте, какие особенности спектров поглощения имеют значение для возможности наблюдения спектров комбинационного рассеяния в области полосы поглощения, были проделаны опыты получения спектров комбинационного рассеяния растворов окрашенных органических соединений различных типов. Для возбуждения спектров применялась ртутная линия 4358 Å, которая попадала в большинстве случаев в область полосы поглощения вещества со стороны более длинных волн от максимума.

Спектры комбинационного рассеяния растворов флуоренона, антрахинона, антрона, азобензола, 3-нитродиметиланилина при этом получить не удалось; это, повидимому, было связано не только с наличием флуоресценции, но и с тем, что интенсивность линий комбинационного рассеяния была не настолько велика, чтобы компенсировались большие потери света из-за поглощения.

Спектры комбинационного рассеяния нитрозо- и нитросоединений, наоборот, получались легко. 4-Нитрозодиэтиланилин имеет очень интенсивную полосу поглощения с максимумом в метанольном растворе в области 4200 Å и слабую полосу в области 7600 Å; при возбуждении ртутной ли-

нией 4358 Å в спектре комбинационного рассеяния раствора наблюдалось шесть четких линий нитрозодиэтиланилина. В спектре раствора нитрозобензола, интенсивная полоса поглощения которого лежит гораздо дальше, наблюдалось приблизительно такое же число линий, среди них — линии бензольного кольца 1004 и 1594 см$^{-1}$ и, повидимому, нитрозогруппы (1448 или 1510 см$^{-1}$).

Исследование спектров поглощения 4-нитрозодиэтиланилина в области 3000 ÷ 4500 Å показало, что ни у растворов, ни у паров, ни у кристаллов при низких температурах (при температуре жидкого азота) первая интенсивная полоса поглощения не имеет тонкой структуры. По всей вероятности, время жизни возбужденного состояния молекулы здесь действительно очень мало́; причиной этого может быть внутренняя конверсия энергии возбуждения. Спектры комбинационного рассеяния в области очень интенсивных и широких полос поглощения, повидимому, могут быть получены легче, чем в области менее интенсивных (не говоря, однако, об очень слабых) и более узких полос поглощения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Л. Н. ОВАНДЕР

РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

В настоящей работе изучение процесса рассеяния производилось на модели примеси в кристалле. Определение энергетических уровней и собственных функций производилось в адиабатическом приближении. Неадиабатичность определяет возможность безизлучательных переходов. Для простоты предположим, что примесная молекула имеет всего три уровня.

Поставленную задачу мы решаем методами квантовой электродинамики, что представляет известное удобство, состоящее в том, что спектр рассеяния получается из результирующих формул при любом виде спектра облучения.

Окончательные результаты рассматриваются нами отдельно для следующих двух случаев:

1) облучение производится широким пучком (непрерывный спектр), ширина которого превосходит ширину спектра поглощения; тогда форма линии рассеяния будет совпадать с формой спектра поглощения;

2) ширина облучающей линии меньше ширины спектра поглощения, но превосходит так называемую собственную ширину комбинационной линии в растворе; в этом случае форма спектра рассеяния совпадает с формой облучающей линии. Собственная ширина линии комбинационного рассеяния в данном случае не проявляется. Интенсивность линии рассеяния зависит весьма существенно от частоты спектра облучения,— она меняется пропорционально ординате спектра поглощения, взятой при значении частоты облучающей линии.

Поскольку облучение производится светом с частотой, лежащей в полосе поглощения, необходимо отметить различие между люминесценцией и резонансным рассеянием. В наших вычислениях мы пользовались тем предположением, что испускание происходит с тех же уровней, на которые произошел переход под действием кванта света. Статистически равновесное состояние не успевает установиться вследствие малого времени

жизни, обусловливаемого значительным тушением. Действительно, резонансное комбинационное рассеяние наблюдается у веществ со значительным тушением.

Резонансное комбинационное рассеяние может подвергаться тушению примесями и концентрационному тушению.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

М. Д. ЗЕПЕ

СВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ЭЛЕКТРОННЫМИ СПЕКТРАМИ МОЛЕКУЛ

В своем выводе формулы Плачека

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{01} = \left[\frac{\partial (a_{\sigma\sigma})}{\partial q}\right]_{q_0} q^{01}, \tag{1}$$

где $a_{\sigma\sigma}$ — компоненты тензора поляризуемости, q — координата колебания, М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич ограничились линейным членом относительно q в приближенном выражении волновой функции

$$\Psi_e^r(\xi, q) = \left\{\Psi_e(\xi, q_0) + \left[\frac{\partial \Psi_e(\xi, q)}{\partial q}\right]_{q_0} q + \cdots\right\} U_e^r(q), \tag{2}$$

где Ψ_e — электронная часть функции; U_e^r — колебательная часть.

В настоящей работе показано, что при расчете (1) действительно можно ограничиваться линейным приближением; для расчета $(a_{\sigma\sigma})_{00}^{02}$, $(a_{\sigma\sigma})_{00}^{03}$, ... необходимо продолжать разложение до квадратичного, кубического и т. д. членов. При расчете по методу Волькенштейна — Ельяшевича производится дифференцирование дискретной функции:

$$F(\nu_{0e}^{0r}) = \frac{2\nu_{0e}^{0r} - \nu_{\text{кол}}}{(\nu_{0e}^{0r})^2 - \nu^2 - \nu_{\text{кол}}(\nu_{0e}^{0r} - \nu)} \tag{3}$$

по q, что допустимо лишь при условии замены F непрерывной функцией q. Возможность такой замены доказывается при помощи метода Ван-Флека, согласно которому

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{01} = \sum_e{}' \sum_r \left(\frac{1}{A + w_e^r} + \frac{1}{B + w_e^r}\right)(p_\sigma)_{0e}^{0r}(p_\sigma)_{e0}^{r1}, \tag{4}$$

где w_e^r — колебательная энергия возбужденного электронного состояния; A и B зависят от ν_{0e}, ν, w_0^0 и w_0^1. Разлагая частотный множитель в биномиальный ряд по w_e^r, выражая гамильтониан колебательного движения возбужденного электронного состояния H_e через гамильтониан основного состояния, причем потенциальная энергия изображается функцией Морзе, получаем, ограничиваясь линейным членом,

$$\left.\begin{aligned} F(\nu_{0e}) &= A^{-1} + B^{-1} - (A^{-2} + B^{-2})(D_e\beta_e^2 q_0'^2 - 2D_e\beta_e^2 q_0' q), \\ \left[\frac{\partial F(\nu_{0e})}{\partial q}\right]_{q=0} &= 2\ (A^{-2} + B^{-2})\, D_e\beta_e^2 q_0', \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

где D_e, β_e — параметры функции Морзе возбужденного состояния, q_0' — изменение равновесного расстояния при электронном возбуждении. Расчет доказывает законность метода Волькенштейна — Ельяшевича при условии

$$\nu_{0e}^{0r} - \nu \gg \nu_{\text{кол}}. \tag{6}$$

Можно показать, что (1) справедливо и при $\nu_{0e}^{0r} - \nu \sim \nu_{\text{кол}}$.
Наконец, если

$$\nu_{0e}^{0r} - \nu \sim \gamma_e^r,$$

где γ_e^r — постоянная затухания колебаний, возможны два случая:
1) квант падающего света $h\nu$ приближается к одному из более высоких франк-кондоновских уровней; осуществляется переход в резонансную флуоресценцию; 2) $h\nu$ приближается к нулевому колебательному уровню возбужденного электронного состояния. В этом случае при малых q_0' и пологих потенциальных кривых $(p_\sigma)_{0e}^{00}(p_\sigma)_{e0}^{01}$ имеет конечное значение и член, отвечающий нулевому колебательному уровню в дисперсионной формуле, может преобладать из-за малости знаменателя, в котором следует учесть затухание. Итак,

$$(a_{\sigma\sigma})_{00}^{01} = \frac{1}{h} \cdot \frac{(p_\sigma)_{0e}^{00}(p_\sigma)_{e0}^{01}}{\nu_{0e}^{00} - \nu + i\gamma_e^r}. \tag{7}$$

При очень малом значении числителя в (7) следует учесть и следующие 2—3 колебательных уровня. При больших q_0' и крутых потенциальных кривых вновь приближенно получается (1).

Институт физики
Академии наук ЛатвССР

А. Ф. МАЛЫШЕВА

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СВИНЦА В ГАЛОИДНЫХ СОЛЯХ КАДМИЯ

Изучение спектров поглощения активированных кристаллофосфóров представляет двоякий интерес: во-первых, сопоставление полос поглощения основания и активатора с полосами возбуждения фосфóра позволяет делать заключение о природе происходящих в фосфóре процессов и отнести фосфóр к тому или иному типу; во-вторых, сопоставление полос поглощения чистого основания и чистого активатора с полосами поглощения фосфóра дает представление о влиянии поля кристаллической решетки основания на энергетические уровни внедренного в нее активатора и, обратно,— о влиянии внедрения активатора на энергетические состояния основной решетки.

Измерение спектров поглощения кристаллофосфóров, являющихся обычно мелкокристаллическими порошками, затрудняется сильным рассеянием света. Выращивание фосфóров в виде монокристаллов не всегда возможно и связано со значительными техническими трудностями. Очень удобным объектом для исследования спектров поглощения являются сублимат-фосфóры, получаемые в виде тонких и плотных слоев, возогнанных в вакууме на соответствующую подложку [1, 2].

В данной работе изучались спектры поглощения сублимат-фосфо́ров на основе галоидных солей кадмия с галоидными солями свинца в качестве активатора.

Измерение спектров поглощения производилось на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4 и охватывало область 220 ÷ 450 mμ. Для удобства сравнения спектров и облегчения их промеров на одну и ту же подложку возгонялись последовательно частично перекрывающиеся слои основания и активатора, что давало участки с чистым основанием, чистым активатором и фосфо́ром.

Спектры поглощения чистых оснований ($CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2) представляют собой систему максимумов, смещающихся в сторону длинных волн при переходе от хлоридов к иодидам. Положения максимумов согласуются с данными Фезельфельда [3].

Спектры поглощения чистых активаторов ($PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2) расположены в более длинноволновой области, чем в соответствующих основаниях. Это обстоятельство, повидимому, является важным условием для того, чтобы соответствующая система вообще могла образовывать фосфо́р (если он не рекомбинационной природы). Спектры поглощения чистых активаторов также обнаруживают смещение в сторону длинных волн при переходе к более тяжелым соединениям. Резкая структура спектра, наблюдающаяся у хлористого свинца, размывается при переходе в направлении к иодидам.

Двухслойная система превращалась в фосфо́р только после прогрева, обеспечивавшего диффузию активатора в решетку основания и образование твердого раствора. Соответственно этому для системы $CdJ_2.PbJ_2$ кривая поглощения до прогрева повторяет ход кривой поглощения чистого основания, давая лишь некоторое усиление поглощения за счет хвоста поглощения слоя активатора, накладывающегося на кривую поглощения слоя основания. После прогрева появляется новая узкая полоса с максимумом 390 mμ, которая может интерпретироваться только как полоса поглощения свинца (встроившегося в решетку иодистого кадмия), смещенная полем решетки основания. В отличие от полосы поглощения чистого иодистого свинца полоса поглощения свинца в решетке иодистого кадмия сравнительно очень узкая, что объясняется более слабым взаимодействием между ионами свинца и ионами решетки CdJ_2, чем взаимодействие между ионами свинца в решетке чистого PbJ_2.

В отличие от фосфо́ра $CdJ_2.PbJ_2$, прогрев в системах $CdCl_2.PbCl_2$ и $CdBr_2.PbBr_2$ не приводит к появлению новой полосы — сохраняется полоса поглощения, свойственная чистому активатору. Разница в поведении этих систем связана, вероятно, с разными условиями встройки активатора в основание в этих двух случаях.

Спектры испускания этих систем представляют собой широкие полосы в области 500 ÷ 700 mμ [2], т. е. ширина полос испускания гораздо больше ширины полос поглощения. Такое различие в ширинах полос возможно объяснить, используя схему энергетических состояний в виде потенциальных кривых в конфигурационных координатах, если учесть смещенность минимума потенциальной кривой возбужденного состояния по отношению к минимуму кривой нормального состояния и бо́льшую пологость первой.

Работа выполнена под руководством Ф. Д. Клемента, которому приношу свою благодарность.

Институт физики и астрономии
Академии наук ЭстССР

Цитированная литература

1. Клемент Ф. Д. ДАН СССР, 46, 295 (1945).
2. Клемент Ф. Д. и Малышева А. Ф., ДАН СССР, 96, 465 (1954).
3. Fesefeldt H., ZS. Phys., 64, 741 (1930).

Ч. Б. ЛУЩИК

СПЕКТР ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ ЗАХВАТА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОФОСФО́РАХ

Спектр электронных уровней захвата является одной из важнейших характеристик кристаллофосфо́ра, определяющей все его инерционные свойства.

В настоящей работе изучен спектр тепловых энергий активации центров захвата 15 кристаллофосфо́ров: NaCl.AgCl, NaCl.CuCl, NaCl.TlCl, NaBr.AgBr, NaBr.CuBr, NaBr.TlBr, KCl.AgCl, KCl.CuCl, KCl.TlCl, KBr.AgBr, KBr.CuBr, KBr.TlBr, KJ.AgJ, KJ.CuJ, KJ.TlJ. Мы проводили исследование методом термического высвечивания в интервале температур 130 ÷ 500°K со строго постоянной скоростью нагрева 0,15 град сек$^{-1}$. Был использован фотоэлектрический фотометр системы С. Ф. Родионова [1].

Форма отдельных пиков термовысвечивания, а также характерная независимость их положения и полуширины от величины запасенной светосуммы свидетельствует о том, что эти пики являются элементарными. Таким образом спектр тепловых энергий активации состоит из ряда дискретных уровней. Энергии этих уровней рассчитывались по данным термического высвечивания несколькими различными методами.

Мы выяснили, что подавляющее большинство центров захвата представляет собой тепловые микродефекты основного вещества и не связано с наличием в кристалле ионов активатора. В кристаллах, активированных таллием, нами обнаружены также активаторные центры захвата.

Мы установили связь между некоторыми полосами дабавочного поглощения чистых щелочно-галоидных кристаллов (F, M, R, F') и определенными пиками термического высвечивания, что позволяет сравнить оптические и тепловые энергии активации соответствующих центров захвата.

Изменение тепловых энергий активации центров одного типа в гомологическом ряду NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ происходит параллельно изменению температуры плавления основного вещества; параллелизм с изменением величины постоянной решетки в некоторых случаях нарушается. Таким образом, известное соотношение Мольво к тепловым энергиям активации центров захвата не применимо. Мы установили, что анион основного вещества значительно сильнее влияет на тепловые энергии активации, чем катион основного вещества.

Спектр электронных уровней захвата значительно усложняется, если основание фосфо́ра представляет собой смешанный кристалл. Выяснилось, что отдельные пики термовысвечивания в фосфо́рах KCl.KBr.TlCl, соответствующие активаторным центрам захвата, представляют собой наложение нескольких элементарных пиков термовысвечивания. Об этом свидетельствует сложная форма этих пиков и их ненормально большая полуширина (полуширина максимальна при равных содержаниях KCl и KBr). Особенно же показательно, что после затухания фосфо́ра KCl. .KBr.TlCl в течение некоторого времени перед получением кривой термовысвечивания максимум пика термовысвечивания смещается в сторону высоких температур, а полуширина пика значительно уменьшается. Сложный характер пиков термовысвечивания в смешанных кристаллах можно объяснить наличием в этих фосфо́рах «изоструктур центров захвата», вопрос о существовании которых рассматривался ранее в некоторых кристаллохимических работах (см. [2] и др.).

Институт физики и астрономии
Академии наук ЭстССР

Цитированная литература

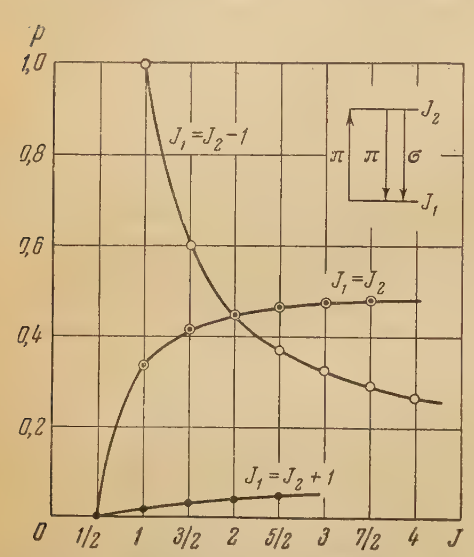
1. Родионов С. Ф., Ошерович А. Л., ЖТФ, 19, 184 (1949).
2. Durham Y., Havkins J., J. Chem. Phys., 19, 149 (1951).

П. П. ФЕОФИЛОВ

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ОКРАШИВАНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ*

Совершенная симметрия ионных кристаллов кубической системы не исключает возможности анизотропии пространственного распределения излучения анизотропных центров окрашивания, ориентированных по осям симметрии кристаллов.

Возбуждаемая линейно-поляризованным светом люминесценция центров, образующихся при фотохимическом или аддитивном окрашивании монокристаллов CaF_2, NaF и LiF, частично поляризована. Наблюдаемая степень поляризации резко зависит от длины волны возбуждающего света ($\lambda_в$) и от относительного положения электрического вектора возбуждающего света и осей симметрии кристалла. Для объяснения зависимости степени поляризации от $\lambda_в$ (поляризационный спектр) может быть привлечена классическая осцилляторная модель анизотропного люминесцирующего центра, представляющая собой определенную комбинацию линейных и круговых осцилляторов. Зависимость степени поляризации от относительного расположения кристалла и возбуждающего электрического вектора (азимутальная зависимость) свидетельствует об упорядоченности ориентации анизотропных центров относительно осей симметрии кристалла. Анализ азимутальных зависимостей показывает, что в кристаллах CaF_2 линейные осцилляторы центров ориентируются по осям симметрии четвертого порядка, а в кристаллах LiF и NaF — по осям второго порядка.



Степень поляризации резонансного излучения для различных значений J в основном и возбужденном состояниях

Наблюдаемые на опыте абсолютные значения степени поляризации свидетельствуют о высокой степени анизотропии элементарных излучателей центров окраски.

Рассмотрение степени поляризации резонансного излучения, которому можно уподобить люминесценцию центров окрашивания при возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения, показывает, что наблюдаемые на опыте высокие абсолютные значения степени поляризации могут иметь место только в одном случае, когда внутреннее квантовое число J имеет значение, равное нулю в основном состоянии и единице в первом возбужденном состоянии (см. рисунок, на котором приведены результаты вычисления степени поляризации резонансного излучения для различных значений J в основном и возбужденном состояниях). Целочисленность J свидетельствует о невозможности рассматривать центры окрашивания как одноэлектронные системы, например как обычные F-центры или как сверхстехиометрические атомы металла (в случае LiF и NaF). Можно предположить, что центрами окрашивания в данном случае являются так называемые F_2-центры, т. е. пары электронов, локализовавшихся в соседних анионных узлах. Рассмотрение кристаллохими-

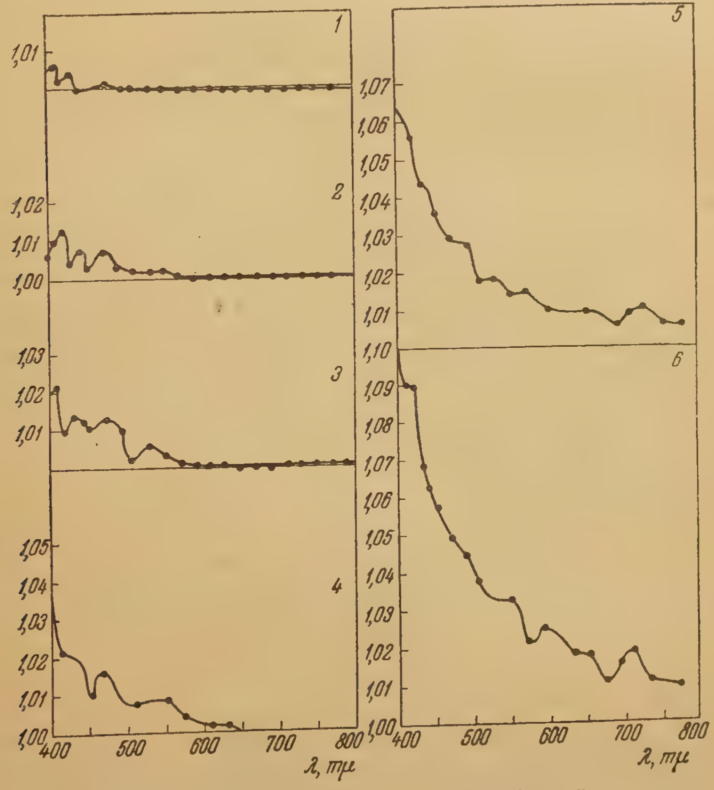
* Более подробное изложение результатов работы см. Феофилов П. П., ДАН СССР, 92, 545, 743 (1953); ЖЭТФ, 26, 609 (1954).

еской структуры исследованных соединений показывает, что ориентация F_2-центров в кристаллах CaF_2 должна осуществляться по осям четвертого порядка, а в кристаллах LiF и NaF — по осям второго порядка, что находится в полном соответствии с результатами, полученными при анализе азимутальных зависимостей поляризации люминесценции.

Е. А. КИРИЛЛОВ, Ж. Л. БРОУН и К. В. ЧИБИСОВ

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

Разработанный Е. А. Кирилловым [1] дифференциальный спектрофотометрический метод применялся авторами для наблюдения центрообразования при химической, восстановительной, сенсибилизации. Исследование



Зависимость спектра поглощения бромосеребряной эмульсии от концентрации гидразина в щелочных растворах: 1 — в одном буферном растворе (pH = 10,17); в растворах гидразина (pH = 10,17); 2 — $0,23 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$; 3 — $0,47 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$; 4 — $0,95 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$; 5 — $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$; 6 — $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$

проводилось с липпмановской бромосеребряной эмульсией, которая сенсибилизировалась путем погружения слоя в раствор гидразина ($(0,23 \div 7,5) \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$). Действие последнего сопоставлялось с ускоренным старением воздушносухого слоя в термостате (при 52° С). Эффекты сенси-

билизации и старения, кроме спектрофотометрического их измерения, сравнивались еще путем фотографического определения светочувствительности.

Спектрофотометрическое измерение показало, что получающийся в результате действия гидразина или ускоренного старения спектр поглощения характеризуется точно такой же хорошо выраженной тонкой структурой, какая наблюдается в случае фотохимически окрашенных галогенидов серебра и напылений серебра в вакууме. Отсюда можно сделать вывод, что в результате фотолиза, химического восстановления и ускоренного старения формируются одинаковые по своей структуре серебряные центры. Далее авторы выяснили (см. рисунок), что при обработке слоев липпмановской эмульсии в щелочных растворах (pH=10,17) гидразина наблюдается не только усиление светопоглощения с увеличением концентрации гидразина, но и расширение спектра в длинноволновую область. Параллельное измерение светочувствительности обработанных гидразином слоев показало ее увеличение до 14 раз при возрастании концентрации в указанных выше пределах. При ускоренном старении, которое представляет собой модель химического (второго) созревания, также наблюдается рост светочувствительности.

Из сопоставления этих данных следует, что физическая сущность сенсибилизации гидразином и химического созревания в процессе ускоренного старения заключается в дополнительном образовании серебряных центров, число и размеры которых увеличиваются с увеличением концентрации раствора гидразина или времени выдерживания в термостате. К этому необходимо добавить, что обработанные указанными способами слои при проявлении не обнаружили даже следов вуали, так как выросшие серебряные центры в условиях поставленных опытов не достигали размеров и свойств центров вуали. Однако спектрофотометрический метод позволил обнаружить изменения в слое, оказавшись, таким образом, более чувствительным, чем фотографический метод. Сравнивая между собой картины сенсибилизации гидразином и химического созревания в процессе старения, можно высказать следующее предположение: повышение светочувствительности при действии гидразина связано в основном с ростом и накоплением серебряных центров таких размеров, которые обусловливают светопоглощение в коротковолновой области видимого спектра.

Институт физики
Одесского гос. университета
им. И. И. Мечникова

Цитированная литература

1. Кириллов Е. А. с сотрудн., Труды Одесского гос. университета 13 — сборн. Физ.-мат. факультета и НИИ физики, *3*, 7 (1951).

Е. А. НЕСТЕРОВСКАЯ

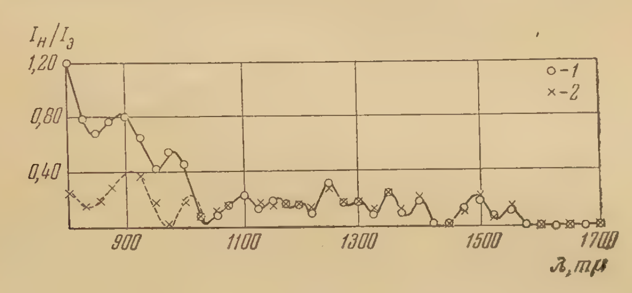
ИНФРАКРАСНАЯ ГРАНИЦА ВЫЦВЕТАНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЕКТРЕ ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКРАШЕННОГО ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА*

Вопрос о длинноволновой границе разрушения центров скрытого изображения под действием света был предметом ряда исследований [1, 2]. При этом было выяснено, что инфракрасная граница эффекта Гершеля для чистых хлоро- и бромосеребряных эмульсий лежит около 1000 m

* Подробное изложение доклада см. ДАН СССР, 98, *6*, 997 (1954).

Обнаружение тонкой структуры в спектре поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра [3, 4] и разрушения связанных с нею центров под действием света [5] выдвинуло задачу определения границы выцветания тонкой структуры и сопоставления ее с границей эффекта Гершеля.

Обнаруженное в нашей предыдущей работе совпадение спектральных положений максимумов выцветания и поглощения свидетельствует о том, что соответствующие им центры играют существенную роль в явлениях, связанных с выцветанием. Сопоставление спектральных кривых поглощения, выцветания и внутреннего фотоэффекта [5—7] приводит к заключению, что центры тонкой структуры активны не только фотохимически, но и фотоэлектрически; возможным механизмом их разрушения является отрыв электрона от серебряной частицы с последующим выходом его в зону проводимости кристалла. По аналогии с эффектом Гершеля можно было ожидать, что процесс выцветания тонкой структуры также имеет



Спектр поглощения AgCl: *1*— после первой засветки эмульсии светом ртутной лампы в течение 15 мин; *2* — после второй засветки через красный фильтр (650 ÷ 3000 mμ) в течение 15 час. На оси ординат отложено отношение интенсивностей света, прошедшего через незасвеченную и через засвеченную половины препарата

спектральную границу с красной стороны, заканчиваясь там, где энергия, поглощаемая частицей, еще достаточна для отрыва электрона. С этой целью мы распространили исследование выцветания в мелкозернистых хлоро- и бромосеребряных эмульсиях на инфракрасную область спектра.

Описанные в настоящей работе измерения производились дифференциальным методом, изложенным в работах Е. А. Кириллова [3, 4]. Применялся двойной кварцевый монохроматор, снабженный термобатареей, и фотореле с серносеребряным фотоэлементом (ФЭСС).

Спектральная граница выцветания определялась двумя способами, уже применявшимися нами в предыдущей работе [5]. По первому способу сравниваются спектры поглощения, полученные после первого, окрашивающего освещения эмульсии и второго, обесцвечивающего. Границей эффекта выцветания является длина волны, соответствующая точке пересечения спектральных кривых после первого и второго освещения (см. рисунок).

По второму способу измеряется спектр выцветания, и границей эффекта здесь служит точка пересечения обращенной кривой с осью абсцисс.

Как видно из рисунка, выцветание тонкой структуры действительно ограничено со стороны длинных волн и граница эффекта лежит около 1000 mμ; в области более коротких длин волн наблюдается уменьшение поглощения; по другую сторону границы существенных изменений в ходе кривой после второго освещения нет.

Среднее положение границы выцветания тонкой структуры для AgCl и AgBr около 1000 mμ находится в согласии с границей эффекта Гершеля, определявшейся фотографическим путем [1, 2]. Это согласие подтверждает, что эффект Гершеля в основном определяется разрушением

центров того же типа, к которому принадлежат и центры тонкой структуры.

С другой стороны, из приведенных опытов можно сделать вывод, существенно важный для теории тонкой структуры: только полосы, лежащие в области $\lambda < 1000$ mμ, отвечают поглощению, непосредственно вызывающему разрушение соответствующих центров.

Институт физики
Одесского гос. университета
им. И. Н. Мечникова

Цитированная литература

1. Теренин А. Н., ZS. f. Phys., 29, 294 (1925).
2. Bartelt O., Klug H., ZS. f. Phys., 89, 779 (1934).
3. Кириллов Е. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 12, 533 (1948).
4. Кириллов Е. А., Труды Одесского гос. университета, 13 (69) (1951).
5. Нестеровская Е. А., ДАН СССР, 90, *4*, 587 (1953).
6. Кириллов Е. А., Фоменко А. С., Труды Одесского гос. университета, 13 (69), 7 (1951).
7. Зайдман Н. М., ЖФХ, 26, 1791 (1952).

Н. А. СЛОВОХОТОВА, Гл. И. САМОХВАЛОВ, М. А. МИРОПОЛЬСКАЯ, Л. А. ВАКУЛОВА, Л. П. ЖУКОВА и Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ β-ИОНОНА С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ γ-БРОМКРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нами изучались продукты конденсации β-ионона и эфиров γ-бромкротоновой кислоты в бензольном растворе под влиянием металлического цинка. Реакция сопровождается дегидратацией и приводит к ненасыщенному эфиру. При омылении эфира получается смесь кислот в виде вязкого масла, из которого выкристаллизовывается с выходом 7 ÷ 20% по отношению к β-ионону транс-β-ионолиденкротоновая кислота (I, R = H):

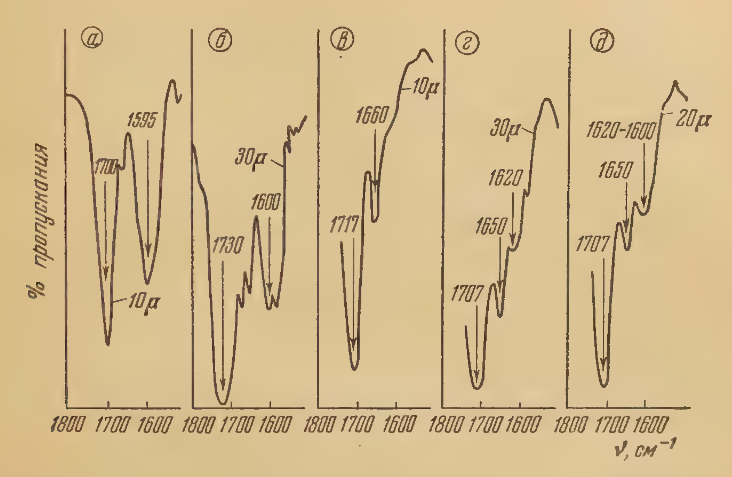
$$-CH{=}CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}CH-CH{=}CH-COOR \quad \text{I}$$

$$={CH}-CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH{=}CH-CH_2-COOR \quad \text{II}$$

При дробном омылении удалось выделить кислоту из легко омыляемой части эфиров. Обе кислоты были вновь превращены в метиловые эфиры действием диазометана. В инфракрасном спектре метилового эфира β-ионолиденкротоновой кислоты (рис. 1, *а*) полоса поглощения в области 1700 $см^{-1}$ относится к группе C = O, сопряженной с полиеновой цепочкой; за счет этого сопряжения частота колебаний C = O снижена на 45 $см^{-1}$ по сравнению с частотой колебания C = O в жирных эфирах. Частота колебания C = C-связи также снижена за счет сопряжения до значения 1595 $см^{-1}$. Максимум полосы поглощения в ультрафиолетовом спектре этого эфира лежит в области 325 mμ (ε = 1025).

В инфракрасном спектре метилового эфира кислоты, выделенной из легко омыляемой части эфира, полоса поглощения карбонильной связи лежит в области 1730 $см^{-1}$, а полоса C = C-связи — при 1600 $см^{-1}$ (рис. 1, *б*).

Максимум полосы поглощения в ультрафиолетовом спектре этого эфира лежит при 315 mμ. Это дает основание придать кислоте, полученной из легко омыляемой части эфиров, структуру II, где C = O-группа не сопряжена с полиеновой цепочкой.



Спектры поглощения: *а* — метилового эфира β-ионолиденкротоновой кислоты; *б* — метилового эфира кислоты, выделенной из легко омыляемой части эфира; *в*, *г*, *д* — соответственно фракций 17, 19, 21, полученных при ректификации продукта взаимодействия β-ионона с этиловым эфиром γ-бромкротоновой кислоты

Продукт взаимодействия β-ионона с этиловым эфиром γ-бромкротоновой кислоты был подвергнут ректификации в вакууме, причем было получено 22 фракции. Первые 14 фракций представляют β-ионон. Остальные 8 фракций (40% от веса дестиллята) резко отличаются от эфиров β-ионолиденкротоновой кислоты (I, $R = CH_3$) и обладают максимумом поглощения ультрафиолетового света при 285 mμ с различной интенсивностью. Под действием оснований одновременно с омылением происходит изомеризация с образованием кислот со структурами I и II ($R = H$). Этот процесс сопровождается сдвигом максимума поглощения ультрафиолетового света на 30—40 mμ в сторону более длинных волн, что свидетельствует об удлинении системы сопряженных двойных связей. Таким образом, основным продуктом конденсации является неустойчивый к действию оснований эфир V, продукт анионотропной перегруппировки и дегидратации промежуточного оксиэфира III:

$$-CH{=}CH-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH{=}CH-COOR \quad \text{III} \longrightarrow \;=CH-CH{=}C(CH_3)-CH_2-CH{=}CH-COOR \;\; (-OH) \quad \text{IV}$$

$$\downarrow$$

$$=CH-CH{=}C(CH_3)-CH_2-CH{=}CH-COOR \quad \text{V}$$

Более медленные перегруппировки протекают также при воздействии тепла в процессе ректификации. Анализ инфракрасных спектров фракций 17, 19, 21 показывает присутствие продуктов ступенчатой прототропной перегруппировки продукта конденсации V (рис. 1, *в*, *г*, *д*).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

К. Л. КЛИМОВСКАЯ, В. Н. ВИШНЕВСКИЙ и В. Е. ШМАЕВСКИЙ

О СВЕЧЕНИИ ГИДРАЗИДА ТРИАМИНОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В работе исследовалось изменение интенсивности хемилюминесценции при окислении белого и желтого триаминофталевого гидразида перекисью водорода и красной кровяной солью в щелочной среде. Изменение интенсивности записывалось на пленку.

Установлено, что увеличение концентрации перекиси водорода (в пределах $76 \cdot 10^{-6} \div 70 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$) при постоянных концентрациях белого гидразида ($118 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) и щелочи (едкий натр $20{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$) смещает пик кривой $I(t)$ в сторону больших t. При концентрации перекиси водорода порядка $3 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ интенсивность свечения раствора максимальна.

Наличие оптимальной концентрации перекиси водорода наблюдалось также и для растворов желтого гидразида. Кроме того, установлено, что увеличение интенсивности свечения с увеличением концентрации щелочи (от $12{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $43{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$) и красной кровяной соли (от $21 \cdot 10^{-5}$ до $171 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) для желтого гидразида ($80 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) при окислении перекисью водорода ($2 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) почти линейно.

При постоянной концентрации желтого гидразида и перекиси водорода ($80 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$ соответственно) изменение концентраций щелочи и красной кровяной соли дает качественно одинаковое изменение эффективного времени свечения. В обоих случаях наблюдается оптимальная концентрация, при которой эффективное время свечения максимально, равная для щелочи $25 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ (при концентрации красной кровяной соли $6 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$), а для красной кровяной соли $8{,}34 \cdot 10^{-4}$моль $л^{-1}$ (при концентрации щелочи $18 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$).

Для белого гидразида установлено, что кривая изменения интенсивности свечения может иметь один или же несколько (2—3) пиков интенсивности. Взаимное расположение и величина этих пиков зависели от того, в какой момент реакции прибавлялась в раствор красная кровяная соль ($20{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$), а также от концентрации перекиси водорода (изменяемой в пределах $34 \cdot 10^{-5} \div 26{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$). Красная кровяная соль увеличивает интенсивность первого пика при концентрации перекиси водорода меньше оптимальной (в смысле интенсивности) и, наоборот, при концентрации больше оптимальной уменьшает интенсивность свечения.

Свечение растворов белого гидразида (с концентрациями компонентов: щелочи $20{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$, белого гидразида $118 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$, перекиси водорода $106 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) исследовалось при различных температурах в пределах $+10 \div +30°$. Полученные записи показывают, что с повышением температуры в указанных границах свечение достигает своего предела тем раньше, чем выше температура растворов. При этом сокращается эффективное время свечения и меняется форма кривой.

При исследовании свечения желтого гидразида наблюдалось следующее явление. При концентрации щелочи $25 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$, соответствующей максимальному эффективному времени свечения, почернение пленки на протяжении всего эффективного времени свечения меняется не плавно (как во всех других случаях) — на кривой наблюдаются торможения спада интенсивности свечения через равные промежутки времени порядка 2 сек (при периоде гальванометра 1,1 сек). Такой вид кривой получен нами только при указанной выше концентрации щелочи, изменение которой в ту или иную сторону резко снижает или вовсе уничтожает этот эффект. Так, при концентрациях щелочи $18{,}75 \cdot 10^{-3}$ и $31{,}25 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ этот эффект уже не наблюдается. Концентрации гидразида ($80 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$), перекиси водорода ($2 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) и красной кровяной соли ($0{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$) оставались при этом постоянными.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Б. Я. Свешникову за предоставленный в наше распоряжение белый гидразид.

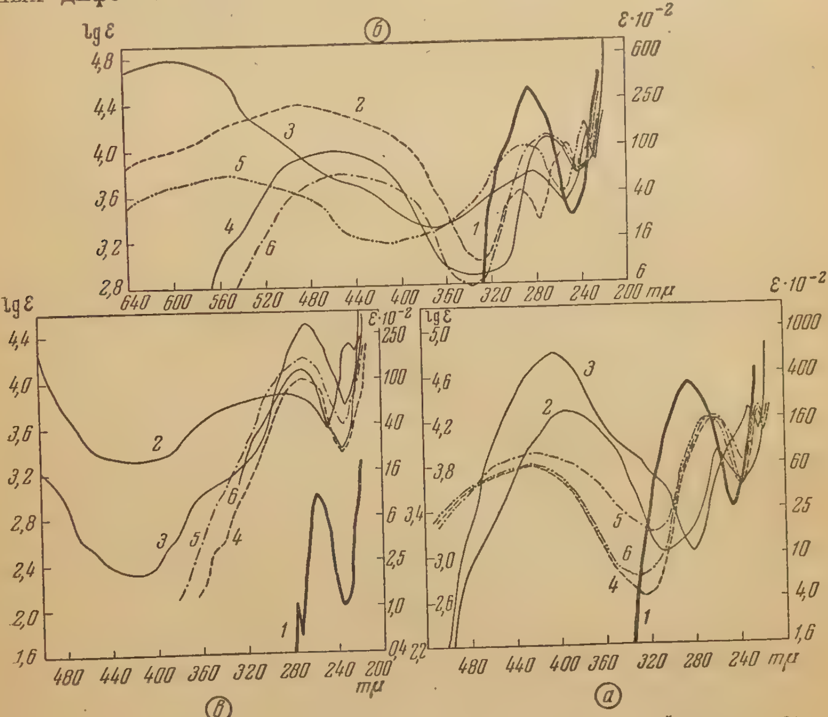
Львовский гос.университет
им. Ив. Франко

П. М. БУГАЙ и В. Н. КОНЕЛЬСКАЯ

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ И ВИДИМЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛАМИНА

Изучая строение и цветность полупродуктов красителей, мы предприняли исследование спектров поглощения ряда нитропроизводных дифениламина (4-нитродифениламина, 4,4'-динитродифениламина, 2-нитродифениламина, 2,2'-динитродифениламина и 2-метокси-2'-нитродифениламина) в этаноле, двухмолярном спиртовом растворе алкоголята натрия и концентрированной серной кислоте.

На рисунке приведены кривые поглощения растворов этих нитропроизводных дифениламина.



Кривые поглощения растворов нитропроизводных дифениламина:
а — в растворе этанола, *б* — в двухмолярном спиртовом растворе алкоголята натрия, *в* — в концентрированной H_2SO_4; обозначения кривых для всех растворителей: *1* — дифениламин, *2* — 4-нитрофениламин, *3* — 4,4'-динитродифениламин, *4* — 2-нитродифениламин, *5* — 2,2'-динитродифениламин, *6* — 2-метокси-2'-нитродифениламин

В случае, когда растворителем является этанол, окраска веществ не изменяется, и на кривых спектров поглощения можно наблюдать только влияние нитро- или метоксигруппы на характер спектра поглощения дифениламина.

Сильное влияние на характер спектра поглощения и цветность веществ оказывает двухмолярный раствор алкоголята натрия:

$$\underset{\text{(желтый цвет)}}{C_6H_5 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}} - C_6H_4 - NO_2} + C_2H_5ONa \rightarrow \underset{\text{(оранжево-красный цвет)}}{\left[C_6H_5 - N = C_6H_4 = N \begin{matrix} \diagup O^- \\ \diagdown O \end{matrix} \right]^- Na^+}$$

Аналогично идут реакции и с динитропроизводными дифениламина с образованием характерной окраски (см. таблицу).

Поглощение растворов дифениламина и его нитропроизводных

№ кривой на рисунке	Наименование вещества	Растворы в этаноле (*а*)		в двухмол. алкоголяте натрия (*б*)		в концентр. H_2SO_4 (*в*)	
		lg ε	λ, mμ	lg ε	λ, mμ	lg ε	λ, mμ
1	Дифениламин*,**	— 4,49	— 285	— 4,49	— 287	2,96 2,0	259 276
2	4-Нитродифениламин*	4,26 3,89	392 258	4,38 3,60 4,00	490 294 253	4,38 3,89	580 282
3	4,4′-Динитродифениламин	4,78 4,26	403 231	4,78 3,78 4,08	600 282 234	4,49	266
4	2-Нитродифениламин*	3,78 4,19 4,26	425 260 222	4,00 4,08	460 270	4,00	270
5	2,2′-Динитродифениламин*	3,89 4,19 4,26	423 265 224	3,78 4,00 4,19	550 290 236	4,19	270
6	2-Метокси-2′-нитродифениламин	3,78 4,19 4,26	423 265 223	3,78 4,08	435 270	4,08 4,30	270 227

Концентрированная серная кислота сначала действует на эти нитропроизводные дифениламина как окислитель, а затем образует соль ионоидного типа:

$$\begin{matrix} O_2N - C_6H_4 \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow \begin{matrix} O_2N - C_6H_4 \\ \diagdown \\ \ddot{N}:OH \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2SO_3$$

$$\begin{matrix} O_2N - C_6H_4 \\ \diagdown \\ \ddot{N} \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \boxed{:OH + H} :O:SO_3H \rightarrow H_2O + \left[\begin{matrix} O_2N - C_6H_4 \\ \diagdown \\ \ddot{N} \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \right]^+ SO_4^- H.$$

Все орто- и пара-нитропроизводные дифениламина также реагируют с серной кислотой. Такой ход реакции подтверждается изменением ха-

* Растворы этих веществ в этаноле спектрографировались также и другими авторами [1,2].

** Растворы дифениламина в концентрированной серной кислоте спектрографировались рядом авторов [3].

рактера спектра поглощения для всех веществ и появлением углубляющейся окраски, характерной для подобных веществ в азениевых солях ионоидного типа [4].

Выводы

1. Нитрогруппа, как ауксохромная группа, влияет на характер кривой спектра поглощения.

2. При взаимодействии двухмолярного раствора алкоголята натрия с нитропроизводными дифениламина образуются молекулы хиноидного типа, которые дают ионные, углубленно окрашенные соли.

3. Концентрированная серная кислота образует с нитропроизводными дифениламина соединения ионно-азениевого типа. Здесь сначала идет окисление веществ за счет концентрированной серной кислоты, а затем — образование азениевой сернокислой соли, которая и дает сильное углубление окраски.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Shroeder W. A., Wilcox P. E., Trueblad K. N., Dekker A. O., Anal. Chem., 23, 1740 (1951).
2. Ramart-Lucas P., Grumez M., C. R., 211, 120 (1940).
3. Hantsck A., ZS. phys. Chem., 61, 278 (1907); Валяшко Н. А. и Дружинин Г. М., ЖРХО, 45, 2021 (1913).
4. Вицингер Р., Органические красители, стр. 21—22.—ОНТИ, Л., 1936.

Р. А. ДАШКОВСКАЯ и И. И. КОНДИЛЕНКО

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ СУРЬМЫ

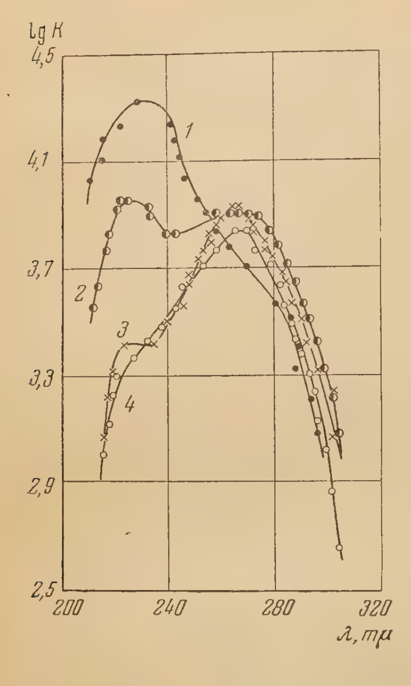
Проведены параллельные исследования спектров поглощения и спектров комбинационного рассеяния растворов солей сурьмы. Спектр поглощения раствора $SbCl_3$ в насыщенной соляной кислоте лежит при $\lambda = 230$ mμ (кривая *1* на рисунке). При уменьшении концентрации HCl кривая поглощения понижается, максимум смещается в коротковолновую сторону. При концентрации HCl порядка 0,5 моль $л^{-1}$ удается получить только длинноволновый край полосы. Спектр чистого водного раствора $SbCl_3$ ($C = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) основной своей частью лежит в области длин волн короче 200 mμ. Под влиянием короткого ультрафиолета полоса поглощения $SbCl_3$ в насыщенной соляной кислоте у $\lambda = 230$ mμ постепенно понижается и вместо нее вырастает новый максимум у $\lambda = 270$ mμ (кривые *2* и *3*). Фотохимическое превращение идет хуже при малой концентрации HCl и совершенно отсутствует в чистом водном растворе. Специальные опыты показали, что фотохимический процесс является необратимым.

Кривая поглощения облученного раствора $SbCl_3$ в насыщенной соляной кислоте по форме и положению в шкале длин волн совпадает с кривой поглощения раствора $SbCl_5$ в насыщенной соляной кислоте (кривая *4*). Последняя кривая при уменьшении крепости HCl без смещения в шкале длин волн снижается по высоте.

Исследуемые препараты перед применением тщательно очищались путем многократной перегонки в вакууме.

Спектры комбинационного рассеяния получались при помощи обычной установки. Линии комбинационного рассеяния растворов соли $SbCl_3$

оказалась довольно размытыми. Общие результаты измерений приведены в табл. 1 и 2; здесь же даны частоты спектра комбинационного рассеяния расплава $SbCl_3$ и $SbCl_5$, взятые из литературных источников [1—3]. Из табл. 1



Спектры поглощения растворов сурьмы: *1* — $C_{SbCl_3} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$, $C_{HCl} = 11{,}5$ моль $л^{-1}$ до облучения раствора, *2* — то же, что и *1*, но после облучения в течение 10 мин, *3* — то же, что и *1*, но после облучения в течение 3 час; *4* — $C_{SbCl_5} = 5{,}96 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$, $C_{HCl} = 11{,}5$ моль $л^{-1}$

видно, что в спектре комбинационного рассеяния растворов $SbCl_3$ по сравнению с расплавом не обнаружено никаких новых линий; наблюдается лишь сдвиг прежних в сторону возбуждающей линии, и тем больший, чем выше концентрация HCl. Что же касается линии с самой

Таблица 1

Спектры комбинационного рассеяния расплава и растворов треххлористой сурьмы

Расплав $SbCl_3$	Растворы $SbCl_3$ в HCl разной концентрации				Растворы $SbCl_3$	
	1 , [illegible] $^{-1}$	6,5 моль $л^{-1}$	3,8 моль $л^{-1}$	2,3 моль $л^{-1}$	в H_2O	в $LiCl + H_2O$
360 $см^{-1}$ 320 » 165 » 134 »	321 $см^{-1}$ 276 » 146 »	321 $см^{-1}$ 276 » 147 »	332 $см^{-1}$ 285 » 147 »	337 $см^{-1}$ 285 » 147 »	348 $см^{-1}$ 292 » 146 »	332 $см^{-1}$ 285 » 147 »

Таблица 2

Спектры комбинационного рассеяния расплава и раствора пятихлористой сурьмы в насыщенной HCl

$SbCl_5$......	400	356	309	177	72 $см^{-1}$
$SbCl_5$ + + HCl......	321	281	208	178	136 $см^{-1}$

...алой частотой 134 $см^{-1}$, то, повидимому, она не проявляется вследствие ...ореола вокруг сильно переэкспонированной линии 4358 Å.

Из описанных исследований можно сделать следующие выводы:

1) как показали спектры комбинационного рассеяния, в водных растворах $SbCl_3$, так же как в его расплаве и неводных растворах, ядром поглощающих «центров» остается образование $SbCl_3$ в виде трехгранной пирамиды; вокруг указанного образования находятся ионы и молекулы растворителя, оказывающие деформирующее влияние — преимущественно электростатического характера — на связи $SbCl_3$; это приводит к ослаблению связей и уменьшению колебательных частот при повышении концентрации HCl;

2) вследствие влияния иона водорода на пирамидоподобное образование $SbCl_3$ при высокой концентрации HCl появляется новый максимум поглощения с длиной волны $\lambda = 232$ mμ.

Облучение коротким ультрафиолетовым светом приводит к отрыву от иона сурьмы Sb^{+++} электрона, связи которого ослаблены вследствие влияния иона водорода. Ион Sb^{+++}, таким образом, окисляется до четырехвалентного, а затем совершается быстрый переход в пятивалентную сурьму. После облучения раствора $SbCl_3$ в насыщенной соляной кислоте коротким ультрафиолетом поглощение происходит во вновь образовавшемся комплексе с участием Sb^{5+} у $\lambda = 270$ mμ.

То, что главную роль в фотохимическом процессе играет ион водорода, подтверждается фактом отсутствия аналогичного фотохимического процесса в водных растворах KCl или LiCl.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Daure P., Ann. de phys., 12, 375 (1929).
2. Krishnamurti P., Ind. Journ. Phys., 5, 116 (1930).
3. Mouren H., Magat M., Wetroff G., Proc. Ind. Acad. Sci., 8, 356 (1938).

В. Т. АЛЕКСАНЯН, М. Ю. ЛУКИНА, Х. Е. СТЕРИН и Б. А. КАЗАНСКИЙ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОБУТАНОВОГО РЯДА

В настоящей работе, примыкающей к серии аналогичных совместных работ Института органической химии и Физического института АН СССР, приведены результаты исследования спектров девяти углеводородов циклобутанового ряда.

Метилциклобутан. $t_{кип} = 36{,}0°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}3784$; $d_4^{20} = 0{,}6839$, $MR_D = 23{,}68$; MR_D (вычисл. для C_5H_{10}) = 23,09; инкремент $MR_D = 0{,}59$.

$\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 319 (9, дв), 374 (1), 417 (7), 605 (16, п*), 746 (19, п), 775 (3, ш), 864 (15, ш), 881 (23, ш), 914 (60), 922 (60), 965 (70, п), 1064 (10, п), 1082 (3), 1104 (23, п), 1124 (0), 1160 (7, п), 1181 (5, п), 1199 (1), 1223 (11, ш), 1233 (4), 1260 (5, ш), 1285 (1, ш), 1341 (7, ш), 1379 (3, ш), 1445 (35, ш), 1456 (20, ш), 1463 (5, ?), 2859 (100, п, фон), 2867 (130, п, фон), 2906 (140, п, фон), 2920 (130, п), 2951 (150, фон), 2961 (160, фон).

Транс-1,3-диметилциклобутан. $t_{кип} = 57{,}4—57{,}6°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}3896$; $d_4^{20} = 0{,}7016$; $MR_D = 28{,}39$; MR_D (вычисл. для C_6H_{12}) = 27,71; инкремент $MR_D = 0{,}68$.

$\Delta\nu$ ($см^{-1}$): 333 (3), 357 (15, ш), 366 (3), 433 (23, п), 463 (1), 472 (0), 565 (40, п), 586 (2), 622 (1), 644 (3), 745 (3), 763 (5), 854 (4), 877 (30, ш),

---

* п — поляризованная.

887 (88, ш, п), 946 (18, п), 975 (5), 1001 (1), 1035 (2), 1060 (13), 1083 (1), 1103 (20, ш), 1130 (26, ш, п), 1150 (3), 1175 (10), 1198 (5), 1234 (16, ш), 1273 (7, ш), 1293 (5), 1352 (21), 1376 (3), 1458 (49, ш), 2852 (50, р, п), 2869 (120, р, п), 2890 (150, п), 2910 (50, фон), 2928 (190, ш, фон, п), 2957 (190, ш, дв).

Цис-1,3-диметилциклобутан. $t_{кип} = 60{,}5-60{,}6°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}3933$; $d_4^{20} = 0{,}7106$; $MR_D = 28{,}26$; MR_D (вычисл. для C_6H_{12}) $= 27{,}71$; инкремент $MR_D = 0{,}55$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 276 (4, ш), 333 (24, ш, п), 380 (14, ш), 433 (2, ш), 565 (1, ш), 617 (0), 644 (33, п), 664 (3, фон), 704 (2, ш), 756 (0, ш), 797 (14, ш), 855 (69, п), 891 (63, ш), 935 (11, п), 962 (1), 974 (1), 988 (1), 1004 (1), 1031 (11, ш), 1110 (48, ш), 1130 (0), 1158 (7), 1169 (7), 1189 (5), 1219 (11, ш), 1245 (12 ш), 1348 (17, ш), 1377 (5), 1456 (57, ш), 2847 (20, р), 2869 (120, р, фон, п), 2893 (90, фон), 2922 (250, фон, п), 2936 (250, фон, п), 2956 (250, фон).

Транс-1-метил-3-этилциклобутан. $t_{кип} = 87{,}9-88{,}1°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4005$; $d_4^{20} = 0{,}7224$; $MR_D = 32{,}96$; MR_D (вычисл. для C_7H_{14}) $= 32{,}32$; инкремент $MR_D = 0{,}64$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 236 (1), 249 (1), 284 (1), 325 (3), 380 (0), 409 (54, ш, п), 434 (8, ш, фон) 557 (1), 583 (23, ш), 609 (3), 751 (4, ш), 804 (1), 882 (52), 894 (63, ш, п), 928 (36, ш), 939 (15, ш), 959 (5, ш), 1066 (17, ш), 1096 (19, ш), 1118 (20, ш, п), 1135 (18, ш), 1175 (8, ш), 1233 (16, ш), 1260 (9, ш), 1309 (10, ш), 1338 (3), 1362 (16, ш), 1380 (3), 1445 (10, фон), 1458 (56, ш), 2855 (80), 2868 (60, фон), 2890 (160, фон), 2901 (60, фон), 2925 (50, фон), 2934 (140, фон), 2959 (170, фон).

Цис-1-метил-3-этилциклобутан. $t_{кип} = 91{,}0-91{,}1°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4043$; $d_4^{20} = 0{,}7316$; $MR_D = 32{,}81$; MR_D (вычисл. для C_7H_{14}) $= 32{,}32$; инкремент $MR_D = 0{,}49$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 284 (0), 321 (25, ш, п), 349 (1), 425 (10, ш, п), 438 (15, ш), 505 (0), 556 (0), 621 (0), 651 (18, п), 673 (0), 704 (1), 725 (1), 750 (3, ш), 789 (4), 807 (21, ш, п), 858 (10, ш), 868 (38, р, п), 887 (28), 925 (34, ш), 958 (5), 990 (5), 1008 (5), 1043 (10), 1096 (30, п), 1116 (26, п), 1141 (1), 1176 (3), 1194 (5), 1214 (3), 1240 (7), 1252 (3), 1271 (4), 1308 (6), 1333 (4), 1357 (12), 1376 (2), 1455 (56, ш), 2853 (60), 2871 (100, ш, фон, п), 2893 (140, ш), 2914 (100, ш), 2933 (255, ш, п), 2955 (150, ш).

Транс-1-метил-3-*н*-пропилциклобутан. $t_{кип} = 116{,}1-116{,}3°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4088$; $d_4^{20} = 0{,}7370$; $MR_D = 37{,}60$; MR_D (вычисл. для C_8H_{16}) $= 36{,}94$; инкремент $MR_D = 0{,}66$; анилиновая точка $= 60{,}4°$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 286 (2), 293 (2), 320 (20, п), 346 (3), 392 (21, п), 423 (6, ш), 454 (6, ш), 495 (0), 531 (1?), 584 (8, ш), 603 (11, ш), 705 (1), 740 (2), 803 (6, ш), 851 (10, ш), 886 (42, дв, одна компонента п), 913 (21, п), 947 (30, ш), 996 (0), 1026 (9, ш), 1039 (9, ш), 1072 (17, ш), 1109 (15), 1123 (21), 1174 (4), 1204 (1), 1231 (7, ш), 1270 (1), 1303 (5), 1317 (2), 1341 (7, ш), 1366 (4), 1441 (25, ш), 1457 (46, ш), 1488 (0), 2398 (0), 2441 (5), 2452 (10), 2489 (20, ш), 2847 (80, ш, п), 2864 (120, ш, фон, п), 2887 (170, фон), 2910 (80, фон), 2919 (120, ш, фон), 2934 (80, фон), 2958 (150, ш, фон).

Цис-1-метил-3-*н*-пропилциклобутан. $t_{кип} = 118{,}5-118{,}7°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4128$; $d_4^{20} = 0{,}7453$; $MR_D = 37{,}49$; MR_D (вычисл. для C_8H_{16}) $= 36{,}94$; инкремент $MR_D = 0{,}55$; анилиновая точка $= 57{,}2°$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 201 (0) (интенсивности даны в визуальной десятибалльной шкале), 230 (1), 242 (1), 257 (1), 293 (3), 317 (3, ш), 386 (1, ш), 416 (3), 425 (2, ш), 463 (1), 516 (0), 538 (0), 589 (1), 627 (1), 679 (1, ш), 707 (1), 737 (0), 794 (3), 808 (3), 827 (3, ш), 845 (5), 888 (7, ш), 943 (5, ш), 976 (1, ш), 1001 (2), 1033 (3, ш), 1056 (2, ш), 1080 (1, ш), 1110 (7, ш), 1127 (2), 1153 (1), 1195 (2, фон), 1208 (2, фон), 1239 (3, ш),

276 (2), 1301 (3), 1315 (1), 1342 (3, ш), 1370 (0, ш), 1442 (5, ш), 455 (8, ш), 1481 (1), 1502 (0), 2839 (5), 2869 (7, ш), 2887 (5, ш), 916 (5, фон), 2933 (8, ш) 2956 (5, ш).

Транс-1,2-диметилциклобутан [1]. $t_{кип} = 56{,}8-56{,}92°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}3893$; $d_4^{20} = 0{,}7029$; $MR_D = 28{,}33$; MR_D (вычисл. для C_6H_{12}) = 27,71; инкремент $MR_D = 0{,}62$; анилиновая точка = 52,0°.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 201 (2), 248 (12, ш), 295 (1, ш), 308 (1), 343 (0), 374 (7, ш), 83 (29, п), 568 (0), 592 (10, ш), 756 (66 п), 800 (4), 877 (60, ш), 00 (18), 933 (60, п), 1073 (3), 1096 (15, ш), 1117 (24, п), 1165 (12, п), 199 (10), 1222 (7, п), 1252 (7), 1289 (1), 1307 (0), 1325 (9), 1378 (5, ш), 442 (34, ш), 1456 (51, ш), 2864 (180, ш, п), 2886 (160, ш), 2901 (50, фон), 923 (160, фон, п), 2956 (220, ш).

1-метил-2-этилциклобутан (со значительным преобладанием транс-формы). $t_{кип} = 90{,}1°$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}4030$; $d_4^{20} = 0{,}7284$; $MR_D = 32{,}86$; MR_D вычисл. для C_7H_{14}) = 32,32; инкремент $MR_D = 0{,}54$.

$\Delta\nu$ (см$^{-1}$): 265 (15, ш), 322 (2, ш), 349 (2), 373 (3), 411 (11), 432 (16), 475 (21, п), 502 (0), 526 (1), 550 (1), 590 (8, ш), 607 (4), 677 (3), 735 (22, п), 756 (13, п), 784 (27, п), 797 (15, ш, п), 880 (17, ш), 910 (48, ш), 930 (43, ш, п,) 954 (12), 985 (2), 1020 (5), 1088 (28, ш, фон), 1116 (30, ш, фон), 1144 (2), 1170 (12), 1192 (10, п), 1220 (7), 1235 (5), 1243 (5), 1276 (1), 1305 (10), 1337 (8, ш), 1360 (2), 1381 (4), 1445 (66, ш), 1456 (40, ш), 2862 (100, ш, фон), 2876 170, ш, п, фон), 2902 (130, п, фон), 2935 (140, п, фон), 2960 (170, ш, фон).

Изученные спектры позволяют отметить ряд особенностей.

1. Во всех спектрах наблюдается группа трех-четырех интенсивных, частично поляризованных линий в области 850÷950 см$^{-1}$, одна-две линии в области 1090÷1120 см$^{-1}$ и поляризованная линия в области 300÷450 см$^{-1}$. Несмотря на ограниченность числа исследованных соединений, можно предполагать, что указанные линии характерны для углеводородов, содержащих циклобутановое кольцо.

2. Стереоизмеры, характеризующиеся общим типом замещения кольца, имеют следующие общие частоты:

Транс-1,3-замещенные: 392÷433, 877÷886, 886÷894, 930÷945, 1096÷1110, 1123÷1135, 1230÷1233.

Попытка интерпретации частот исследованных углеводородов

Частота в циклобутане [2], см$^{-1}$	Тип симметрии	Частота монопроизводных, см$^{-1}$	Приближенный тип симметрии	Частота в спектрах дипроизводных, см$^{-1}$	Примечание
1010 (П, к. р.)	A_{1g}	930÷967 (П)	A	850÷900 (П)	
940 (Д, к. р.)	B_{1g}	910÷930 (Д)	B	900÷954 (ДП)	
627 (ИК, ⊥)	E_u	?	$A+B$	?	В этой области имеется ряд частот. Точное отнесение затруднительно
595 (оч. сл., к. р.)	B_{2g}	?	A	?	
145 (запр.)	B_{1u}	??	A	??	Такое низкое значение представляется неправдоподобным. Ей, повидимому, соответствует поляризованная линия в области 300÷450 см$^{-1}$, наблюдаемая во всех спектрах

Цис-1,3-замещенные: 317 ÷ 333, 644 ÷ 650, 790 ÷ 810, 845 ÷ 865, 887 ÷ 891, 925 ÷ 943, 1096 ÷ 1110, 1240 ÷ 1245.

Транс-1,2-замещенные: 475 ÷ 483, 756, 877 ÷ 888, 900 ÷ 910, 930 ÷ 933, 1038 ÷ 1096, 1117.

3. Частоты цис-формы, как и в большинстве случаев гомологов циклопентана и циклогексана, обычно ниже соответствующих частот транс-формы.

В таблице полученные нами результаты сопоставлены с интерпретацией кольцевых частот циклобутана, данной в [2].

Обращает на себя внимание снижение частоты пульсации кольца от 1010 см$^{-1}$ в циклобутане до 850 — 900 см$^{-1}$ в спектрах дипроизводных. Повидимому, это связано с понижением напряжения в кольце, что согласуется с меньшим значением экзальтации рефракции у цис-1,3-соединений по сравнению с транс-соединениями, в соответствии с меньшей величиной кольцевой полносимметричной частоты в области 850 ÷ 900 см$^{-1}$. Отметим, наконец, что линии валентных колебаний C — H в некоторых спектрах, в отличие от спектров парафинов, нафтенов (5- и 6-членных), алкенов и ароматики, очень резкие. Аналогичное явление мы наблюдали в спектрах этилциклопропана и 1,1,2-триметилциклопропана.

Комиссия по спектроскопии
при ОФМН АН СССР
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Казанский Б. А., Лукина М. Ю., ДАН СССР, 94, 887 (1954).
2. Wilson T. P., J. Chem. Phys., 11, 369 (1943).

Ю. П. ЕГОРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для изучения особенностей молекулярных спектров кремний-органических соединений и уточнения групповой принадлежности частот валентных C—H-колебаний в изопарафинах нами исследован ряд непредельных силанов вида $(CH_3)_k Si(CH_2CHCH_2)_{4-k}$ ($k = 0, 1, 2, 3$) и пять разветвленных додеканов. Для этих веществ получены спектры комбинационного рассеяния, в которых измерены поляризация, интегральная интенсивность и ширина характеристических линий [1], а также измерены ИК-спектры поглощения.

Для каждой характеристической линии в спектрах комбинационного рассеяния обнаружена пропорциональность интегральной интенсивности числу групп $CH_2CH{=}CH_2$ у Si при постоянных значениях ширины и поляризации. Такой же аддитивный характер имеет и величина молекулярного коэффициента поглощения для соответствующих полос в ИК-спектрах. Для одиночных полос 3,25 и 6,16 μ при этом установлена неизменность контура и постоянная ширина. Подобные соотношения интенсивностей для этих полос найдены и в молекулах вида $R_3Si{-}(CH_2CH{=}CH_2)$, где $R = CH_3$, C_2H_5 и т. п. [2].

Приведенные результаты свидетельствуют о малости взаимодействия соседних групп, присоединенных к атому кремния, и о наличии строгой характеристичности у целой группы координат в молекулах силанов, что находится в прямом соответствии с теорией [3].

Особенно резко эти особенности проявляются в области C—H-колебаний. В силанах вида $Si(CH_3)_4$ [4], $(CH_3)_3Si—C\equiv C—C_6H_5$ [5] и др. в этой области содержатся только две линии 2900 и 2963 см$^{-1}$, причем в соответствии с теорией первая из них поляризована, вторая — деполяризована. Простейшая аналогичная молекула, не содержащая кремния – $C(CH_3)_4$, имеет в области CH-колебаний 5 линий [4]. В силанах вида $(C_2H_5)_3Si—C\equiv C—C_6H_5$ и $(C_2H_5)_4Si$, по данным [5] и [6], найдено по три-четыре частоты: 2880, 2900—2915 и 2965 см$^{-1}$. Из сопоставления этих данных следует, что группе CH_2 принадлежат частоты: 2880 и 2915 см$^{-1}$, а группе CH_3 принадлежат частоты: 2900 и 2963 см$^{-1}$. Полученный результат показывает, что принадлежность частот целесообразно определять по спектрам молекул с невзаимодействующими функциональными группами. Это утверждение особенно важно в приложении к разветвленным парафинам, групповое отнесение частот C—H-колебаний в которых противоречиво.

Рассматривая многочисленность линий в этой области как следствие взаимодействия соседних групп и сопоставляя спектры силанов и разнообразных парафинов, мы пришли к интерпретации, данной в таблице.

Отнесение частот CH-колебаний к различным молекулярным группам

Авторы	Частоты, см$^{-1}$				
	2856	2875	2905	2936	2965
Ю. П. Егоров	**CH_2** CH_3	**CH, CH_2** CH_3	**CH_2, CH_3**	**CH_2** CH_3	**CH_3**
М. В. Волькенштейн и др. [7]	CH_2, CH_3	CH_3	CH_2, CH_3	CH_3	CH_3

Линии не имеют однозначного отнесения, преобладание каких-либо групп показано жирным шрифтом. Основным отличием нашей интерпретации является отнесение частоты 2875 см$^{-1}$ к группам CH и CH_2 вместо CH_3 и частоты 2936 см$^{-1}$ к CH_2 вместо CH_3.

С целью проверки правильности высказанных положений мы получили спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры поглощения для резко различных по строению изопарафинов $C_{12}H_{26}$: *н*-додекана (I), 2,5,8-триметилнонана (II) и 2,2,4,6,6-пентаметилгептана (III). Измерения показали, что интенсивность линии 2875 см$^{-1}$ в (I) равна 70, в (II) — 60 и в (III) — 35 единицам, хотя в (I) только две CH_3-группы, а в (II) и (III) их соответственно в 2,5 и 3,5 раза больше. Спадающая аналогично этому интенсивность линии 2936 см$^{-1}$ равна в (I) — 45, в (II) — 40 и в (III) — 5 единицам. Эти факты объясняются уменьшением числа CH_2-групп от (I) к (III) и многими CH-группами в (II). Изменение интенсивности других линий и полос также подтверждает нашу интерпретацию.

Считаю своим долгом выразить благодарность П. А. Бажулину за внимание и ценные советы в процессе подготовки работы.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Бажулин П. А., Егоров Ю. П. и Миронов В. Ф., ДАН СССР, 92, 515 (1953).
2. Егоров Ю. П., Бажулин П. А., ДАН СССР, 88, 647 (1953).
3. Волькенштейн М. В., Молекулярная оптика.— ГИТТЛ, М., 1951.
4. Rank D. H. a. oth. Vl, Disc. Far. Soc., 9, 187 (1950).
5. Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Егоров Ю. П., ДАН СССР, 93, 293 (1953).
6. Колесова В. А. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 2, 294 (1953).
7. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. 1.— ГИТТЛ, М., 1949.

Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. С. ЛАНДСБЕРГ, В. Т. АЛЕКСАНЯН, Т. Ф. БУЛАНОВА, А. Л. ЛИБЕРМАН, Е. А. МИХАЙЛОВА, А. Ф. ПЛАТЭ, Х. Е. СТЕРИН и С. А. УХОЛИН

АНАЛИЗ АРОМАТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ЛИГРОИНА ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Известно, что спектроскопическое определение индивидуального углеводородного состава бензинов становится затруднительным по мере повышения температуры кипения. При переходе к лигроинам трудности быстро возрастают вместе с увеличением числа изомеров углеводородов, спектры которых большей частью не изучены. Мы попытались в какой-то мере обойти указанную трудность, воспользовавшись тем, что в спектрах комбинационного рассеяния одно-, двух- и трех-алкилзамещенных бензола имеются линии, характерные для типа замещения в бензольном кольце [1, 2]. Такие свойства гомологов бензола позволили бы разобраться в составе природной (первичной) ароматики лигроина и превращенной в ароматику циклогексановой его части (вторичной ароматики). В настоящей работе сообщаются методика и некоторые результаты индивидуального и узко-группового анализа первичной и вторичной ароматики лигроина.

1. Предварительная часть работы состояла в изучении характерных линий спектров ароматических углеводородов. Наиболее приемлемыми, конечно, являются спектры, интенсивность линий которых измерена в принятой у нас шкале, но таких спектров сравнительно мало. Бóльшая часть спектров заимствована из литературы; значительное число их изучено в одинаковых условиях методом фотоэлектрической регистрации [2], остальные получены разными авторами фотографическим путем, причем интенсивности оценивались по большей части визуально. Все эти спектры, ценность которых различна, в той или иной мере использованы в работе. В дальнейшем сюда были добавлены спектры нескольких специально синтезированных и изучаемых нами углеводородов.

Из всего материала были тщательно отобраны линии, характеризующие тип замещения в бензольном кольце. Оказалось также, что интенсивности линий, отвечающих данному типу замещения, не очень сильно меняются при изменении заместителя. Поэтому интенсивность такой линии, усредненная по разным соединениям, также характеризует в какой-то мере тип замещения в определенном интервале температур (около 50° С). Сводка характерных линий и их интенсивностей дана в табл. 1. По числу спектров данного типа можно судить о достоверности признаков. Ясно, что значения частот в табл. 1 гораздо более надежны, чем значения интенсивностей.

Таблица 1

Характеристические линии в спектрах ароматических углеводородов и их средние интенсивности

Углеводороды, тип замещения и число спектров данного типа	Частота, см⁻¹	Интенсивность *1	Углеводороды, тип замещения и число спектров данного типа	Частота, см⁻¹	Интенсивность *1
Моноалкилбензолы, 17	621±2*2	40	1,2,3-Триалкилбензолы, 3	482±2	75
	1002±2	350		532±3	55
	1031±1	75		652±3	450
	1156±1	30		994±1	50
	1182±1*3	15		1097±5	100
	1205±5	65			
			1,2,4-Триалкилбензолы, 4	458—485*5	75
1,2-Диалкилбензолы, 6	586±4	35		548±6	120
	714±3	130		738±5	150
	1039±6	200		1245±2	120
	1220±5	150			
			1,3,5-Триалкилбензолы, 2	513±2	120
1,3-Диалкилбензолы, 6	525±6*4	80		574±3	240
	716±8	140		999±2	350
	1002±1	400		1297±3	100
	1247±3	65			
			Нафталин и его гомологи	510—525	~250
1,4-Диалкилбензолы, 8	642±2	50		1368—1385	~2500
	780—810	250		1570—1585	300—500
	1204±4	100			
			Гомологи дифенила	1270—1285	

2. Образец лигроина эмбенской нефти Косчагыльского месторождения, кипящий в пределах 150 ÷ 250°, был подвергнут приемам комбинированного метода исследования бензинов [3]. Особенности применения этих приемов к лигроину будут описаны в другом месте. Отметим лишь, что спектры фракций, кипящих выше 200° С, имели сильный фон.

Первичная ароматика. Сперва был установлен довольно полно индивидуальный состав первых шести фракций, кипящих до 179° С. Затем, пользуясь табл. 1, для пяти из них мы провели групповой анализ на различные гомологи бензола. Результаты индивидуального и узко-группового анализа, как видно из табл. 2, не очень сильно расходятся, что является обнадеживающим для предлагаемого метода.

Путем экстраполяции узко-групповых признаков мы оценили содержание различных гомологов бензола и в более высококипящих фракциях (179 ÷ 255° С). Ряд углеводородов был определен в этих фракциях индивидуально: простейшие тетраалкилбензолы, незначительные количества гидриндена и тетралина и нафталины.

Вторичная ароматика (153 ÷ 271° С). Фракции были собраны в сравнительно широком интервале температур, и мы вынуждены были ограничиться определением лишь нескольких индивидуальных углеводородов: среди них, в отличие от первичной ароматики, обнаружены дифенилы в наиболее высоко кипящей фракции, а алкилбензолы определены только по групповым признакам.

---

*1 В шкале циклогексана.
*2 Возможные пределы изменения частоты при переходе от спектра к спектру.
*3 В пяти спектрах из семнадцати эта линия не указана.
*4 В одном из шести спектров эта линия отсутствует.
*5 Одна или две линии.

Таблица 2

Сравнение результатов индивидуального и группового анализа

Индивидуальные углеводороды и типы алкилзамещенных бензола	Содержание, % № фракции и температура кипения II 155÷161°	III 161÷165°	IV 165÷169°	V 169÷175°	VI 175÷179° C
н-Пропилбензол	15	3	—	—	—
трет.-Бутилбензол	—	5	10	1—2	—
Изобутилбензол	—	—	10	2	—
н-Бутилбензол	—	—	—	5	25
Моноалкилбензолы *	15	5	10	20	20
1-Метил-2-этилбензол	5	10	—	—	—
1,2-Диалкилбензолы *	5	?	—	2	—
1-Метил-3-этилбензол	40	5	—	—	—
1-Метил-3-*н*-пропилбензол	—	—	—	—	20
1,3-Диалкилбензолы *	35	2	10	5	15
1-Метил-4-этилбензол	15	5	—	—	—
1-Метил-4-изопропилбензол	—	—	—	10	20
1,4-Диалкилбензолы *	15	3	5	10	20
1,2,3-Триметилбензол	—	—	5	65	5
1,2,3-Триалкилбензолы *	—	—	3	45	3
1,2,4-Триметилбензол	—	25	65	10	—
1,3-Диметил-4-этилбензол	—	—	—	—	10
1,2,4-Триалкилбензолы *	2	20	60	10	15
1,3,5-Триметилбензол	15	45	2	—	—
1,3-Диметил-5-этилбензол	—	—	—	—	10
1,3,5-Триалкилбензолы *	20	60	2	—	20

Сравнение результатов анализа первичной и вторичной ароматики показывает, что исходный лигроин содержал алкилзамещенные бензола и циклогексана преимущественно с короткими замещающими радикалами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Комиссия по спектроскопии
при ОФМН АН СССР

Цитированная литература

1. Сущинский М. М., Изв. АН СССР, Серия физич., **17**, *5*, 608 (1953).
2. Rank D. H., Fenske M. R. a. oth., Anal. Chem., **19**, 700 (1947); Braun W. G., Spooner D. F., Fenske M. R., Anal. Chem., **22**, 1074 (1950).
3. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Изв. АН СССР, ОХН, *2*, 100 (1951).

* По данным группового анализа.

К. И. ЗИМИНА, А. В. ИОГАНСЕН и А. Г. СИРЮК

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Групповой структурный анализ по инфракрасным спектрам поглоще-ия был нами применен к исследованию нефтепродуктов: бензинов, керо-инов, масел, смолистых веществ.

1. По характеристическим полосам в области 800 ÷ 1000 $см^{-1}$, отвечаю-щим неплоским деформационным колебаниям атомов водорода у двойных связей, устанавливалось содержание следующих типов непредельных угле-одородов: I — $RCH = CH_2$ (909 и 993 $см^{-1}$); II — $RR'C = CH_2$ (~ 890 $см^{-1}$); III — транс - $RCH = CHR'$ (~ 970 $см^{-1}$); IV — $RR'C = CHR''$ (~820 $см^{-1}$). В автомобильном и авиационном бензинах каталитического рекинга преобладают типы IV и II, присутствует тип III, отсутствует ип I. В бензине и керосине термического крекинга присутствуют все ипы (I—IV).

2. По интегральной интенсивности полосы ~1380 $см^{-1}$ (деформацион-ое колебание CH_3-групп) устанавливалось наличие изопарафиновых глеводородов в нормальных парафинах, выделенных из керосина пря-ой гонки при депарафинизации с карбамидом. Аналогичным образом масляных фракциях установлено увеличение разветвленности или чис-а боковых цепей молекул ароматических углеводородов по мере повыше-ия молекулярного веса фракций.

3. Исследовалась область характеристических частот (1300 ÷ 4000 $см^{-1}$) спектрах смолистых веществ, выделенных из различных нефтей. Для пектров почти всех смол характерны полосы ~3400, ~2900, ~1700, ~1610, ~1500, ~1460, ~1380 $см^{-1}$. Наиболее интенсивны полосы ~2900, ~1460, ~1380 $см^{-1}$ (валентные и деформационные колебания C—H). Довольно интенсивны полосы ~1460 и ~1380 $см^{-1}$, что свидетельствует значительном содержании групп CH_2 и CH_3; очень интенсивные полосы ~1610 и ~1500 $см^{-1}$ говорят о содержании ароматических колец в боль-ом количестве. Во всех фракциях смол установлено наличие групп C=O. Интенсивность полос ~1700 $см^{-1}$, соответствующих этой группе, значи-ельно колеблется в различных образцах и различных фракциях адсорб-ционного разделения смол. Наличие широких полос 3200 ÷ 3400 $см^{-1}$ связано с присутствием в смолах групп O—H или N—H, образующих водородные связи. Смолы различных нефтей имеют качественно близкие спектры и отличаются одна от другой лишь интенсивностью тех или иных полос.

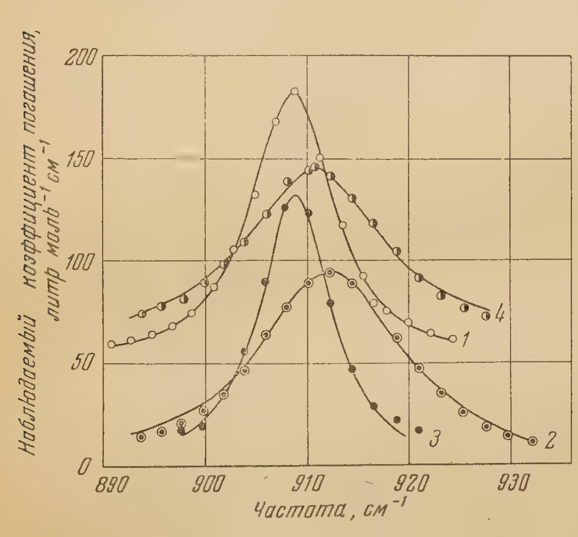
4. Опыт показывает, что групповой структурный анализ по инфракрас-ным спектрам поглощения может найти широкое применение для иссле-дования нефтепродуктов в широком диапазоне молекулярных весов. Он имеет бóльшие перспективы, чем количественный анализ простых смесей углеводородов, таких, как узкие фракции бензинов, алкилатов и подоб-ных продуктов.

Центральный институт
авиационных топлив и масел

А. В. ИОГАНСЕН

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ И ЕЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЯХ

Нами исследованы инфракрасные спектры поглощения 1-алкенов от C_5 до C_{13}, а также C_{16}. При помощи разработанных методов учета разрешающей способности монохроматора [1] определены интенсивность, форма и ширина полос 909 и 993 см$^{-1}$ названных углеводородов, а также оценены по опубликованным ранее данным [2] характеристики аналогичных полос жидких 1-бутена и 1,3-бутадиена. Детально исследована полоса 909 см$^{-1}$, характеристическая для —CH =CH$_2$-группы. Положения максимумов полосы неизменны в ряду 1-алкенов и в 1,3-бутадиене. Интегральный молярный коэффициент погашения ($\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon\ (\nu)\ d\nu$) также постоянен в ряду 1-алкенов и равен 2,00·10^3 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$; практически неизменное значение (2,1·10^3) сохраняется и в 1,3-бутадиене. Ширина полос закономерно меняется от 19 см$^{-1}$ для 1-бутена до 7,8 см$^{-1}$ для 1-гексадецена (30 см$^{-1}$ для 1,3-бутадиена). Соответственно меняется коэффициент погашения в максимуме ε_{max}— от 72 до 160 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ (45 для 1,3-бутадиена). Все исследованные полосы имеют дисперсионную форму.



Форма полосы ~909 см$^{-1}$ 1-тридецена: *1* — нерастворенный углеводород; *2 — 4* — растворы с *C* ~0,6 моль л$^{-1}$: *2* — в бромоформе, *3* — в *n*-гексане, *4* — в бензоле. Кривые *1* и *4* подняты на 50 единиц. Сплошные кривые — «наблюдаемые» контуры, рассчитанные для данных условий измерений в предположении о дисперсионной форме истинного контура; точки — измеренные значения

При растворении углеводородов в различных растворителях (*н*-гексан, *н*-гексадекан, бензол, четыреххлористый углерод, бромоформ) характеристики полосы меняются: частота — на +0,4%, $\bar{\varepsilon}$ — на ±15%, ширина — в 2—3 раза. Форма полос остается дисперсионной (малые отклонения наблюдались для раствора в бромоформе (см. рисунок)). Форма и ширина полос определяются межмолекулярным взаимодействием; ненасыщенные структуры (C =C, C =C—C =C, бензольное кольцо) оказывают значительно большее возмущающее влияние, чем парафиновые (CH$_2$, CH$_3$); этим объясняется, в частности, закономерное изменение ширины полосы в гомологическом ряду и ее резкое возрастание в случае 1,3-бутадиена. Равенство $\bar{\varepsilon}$ для 1-алкенов и 1,3-бутадиена указывает на равенство дипольных моментов = C—H-связей в том и другом случаях.

Полученные данные могут быть использованы (при помощи упоминавшихся методов) для количественного анализа без предварительной «калибровки» приборов по эталонам. Наиболее актуальным представляется определение суммарного содержания групп —CH =CH$_2$. Разработан метод такого анализа (по величине интегрального погашения) для нефтепродук-

тов от бензинов до смазочных масел; точность метода достигает 5%, чувствительность — 0,05%.

Метод может быть распространен на другие продукты, особенно высокомолекулярные (синтетический каучук и др.), где получение эталонов затруднительно.

Оценены интенсивность и ширина других характеристических полос (~993 см⁻¹, ~1642 см⁻¹).

Центральный институт
авиационных топлив и масел

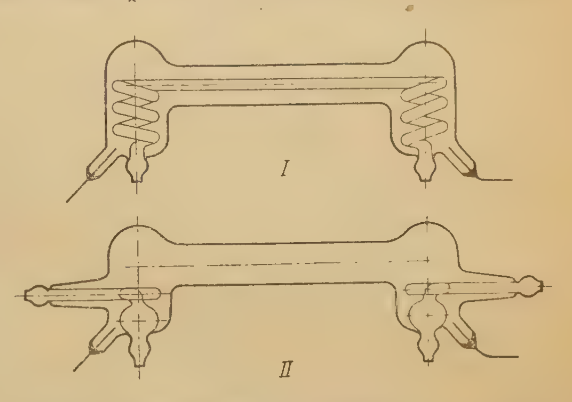
Цитированная литература

1. Иогансен А. В., ДАН СССР, 87, 527 (1952); 92, 919 (1953).
2. Greitz E. C., Smith G. F., J. Research Nat. Bur. Standards, 43, 365 (1949).

М. Л. СОСИНСКИЙ

РТУТНАЯ ЛАМПА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Настоящая работа заключается в дальнейшем усовершенствовании ранее сконструированной нами [1] ртутной лампы низкого давления с узкими линиями и слабым сплошным фоном. В частности, было устранено быстрое потемнение стенок лампы, увеличена стабильность излучения и осуществлена конструктивная разработка лампы применительно к изучению комбинационного рассеяния. Из отечественных стекол по своим технологическим и термоэлектрическим свойствам пригодным оказался пирекс. Разработан несложный и надежный способ впайки молибденовых вводов в пирекс. В результате проделанной нами работы сконструирована новая стабильная лампа, допускающая длительную эксплуатацию.



Ртутная лампа низкого давления: *I* — с охлаждением жидких электродов и всей протяженности разряда, *II* — с охлаждением электродов и прилегающей к ним области разряда

На рисунке показаны два типа ламп: *I* — с охлаждением жидких электродов и всей протяженности разряда и *II* — с охлаждением электродов и прилегающей к ним области разряда. Исследовалась зависимость интенсивности и ширины линий в видимой области от силы тока, давления постороннего газа (гелия) и температуры воды в холодильнике. Интенсивность излучения лампы *II* не зависит от температуры холодильника. Интенсивность фона в обеих лампах — одного порядка. Полуширина линии 4358 Å при изменении силы тока в пределах 5 ÷ 15 А меняется в пределах 0,014 ÷ 0,021 Å для лампы *I* и 0,023 ÷ 0,025 Å для лампы *II*. Разработана несложная и надежная схема зажигания. Лампа *II* вполне пригодна для исследования комбинационного рассеяния; лампа *I* дает более узкие линии. Кроме того, изготовлены спиральные лампы: лампа с двумя витками сокращает экспозицию в 2,5 раза, напряжение источника

питания для нее 120 V; лампа с тремя витками работает при напряжении 220 V.

Новые лампы позволяют расширить область применения спектров комбинационного рассеяния. Проверка ряда эталонных углеводородов на чистоту показала, что содержание в них примесей некоторых галоидопроизводных составляет не более 0,5%. Исследован концентрационный ход интенсивности и смещения линий 1,2-дихлорэтана в разных растворителях при концентрациях, в 5—8 раз более низких, чем ранее изученные [2]. Установлена идентичность спектров 1,2-дихлорэтана, растворенного в различных нейтральных растворителях. Экстраполяция к нулевым концентрациям и сопоставление с данными Мицушима [3] и Мазумдера [4] показывают, что при смешении 1,2-дихлорэтана с нейтральным растворителем спектр разбавленного раствора приближается к спектру пара (см. таблицу).

Отношение интенсивностей линий и смещение частот 1,2-дихлорэтана в разбавленных растворах и в паре

	Жидкая смесь	Пар	
	наши данные	по Мазумдеру $t \sim 150°$ C	по Мицушима $t \sim 170°$ C
I_{753}/I_{653}	7	4,5	5
$\Delta\nu_{301}$, см$^{-1}$	0	0	+1
$\Delta\nu_{653}$, см$^{-1}$	+11	+14	+12
$\Delta\nu_{753}$, см$^{-1}$	+8,5	+7	+13

Московский
физико-технический институт

Цитированная литература

1. Сосинский М. Л., Изв. АН СССР, Серия физич., 17, *5*, 621 (1953).
2. Аронов А. М., Татевский В. М., Фрост А. В., Вестник МГУ, *1*, 125; *2*, 45, 50 (1948).
3. Mizushima a. oth., Journ. Chem. Phys., 17, 592 (1949).
4. Mazumder M., Ind. J. Phys., 27, *8*, 406 (1953).

Я. С. БОБОВИЧ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СТОКСОВЫХ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА*

* См. доклад в ДАН СССР, 97, *5*, 801; 98, *1*, 39 (1954).

М. Г. ВЕСЕЛОВ и Т. Н. РЕКАШЕВА

НЕКОТОРЫЕ ОБОБЩЕНИЯ «МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ» МОДЕЛИ В ТЕОРИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

В настоящей работе предлагаются некоторые усложнения «металлической» модели молекул с сопряженными связями: 1) для систем, обладающих неполной выравненностью простых и двойных связей; 2) для учета индукционного влияния в сопряженных системах.

В обоих случаях мы рассматриваем одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками и с длиной, равной длине молекулы.

Таблица 1

Сравнение результатов вычисления частот и сил осцилляторов молекул бутадиена, гексатриена тиофена с экспериментальными данными

Молекула	Частота, $см^{-1}$		Сила осциллятора	
	вычисл.	экспер.	вычисл.	экспер.
C_4H_6 транс	48 900	48 000	0,98	0,53
C_4H_6 цис			0,64	
C_6H_8	32 200	39 750	1,60	0,62—0,70
C_4H_4S	40 100	42 000	0,32	0,084

Неполную выравненность простых и двойных связей в сопряженных системах мы учитываем посредством введения в потенциальный ящик барьеров в местах, соответствующих простым связям. С применением такого усложнения мы вычислили частоты и силы осцилляторов, соответствующие основному переходу в поглощении для молекул бутадиена, гексатриена и тиофена. Высота V_0 барьера, соответствующего простой углеродной связи, была выбрана такой, чтобы вычисленная частота длинноволновой полосы поглощения в бутадиене примерно совпадала с опытной. Эта величина была принята и для барьеров, соответствующих простым углеродным связям в двух других молекулах. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 2

Сравнение результатов вычисления дипольного момента молекул хлор-, бром- и иодвинила и акролеина с экспериментальными данными

Молекула	Дипольный момент (а. е.)	
	вычисл.	экспер.
C_2H_3Cl	0,67	0,65
C_2H_3Br	0,62	0,58
C_2H_3J	0,47	0,50
C_3H_4O	0,80	1,19

Индукционное влияние электроотрицательного атома в сопряженных системах учитывается введением углубления в потенциальный ящик в том месте, где находится этот атом. Величина V_0 углубления принимается приблизительно равной половине электроотрицательности атома — заместителя по отношению к атому углерода.

На основе такого усложнения рассчитаны состояния π-электронов для молекул хлорвинила, бромвинила, иодвинила, акролеина и хлорбензола. Полученные частоты для основных электронных переходов показывают удовлетворительное согласие с опытом. Для рассмотренных молекул вычислены также дипольные моменты систем сопряженных связей. При этом

всюду принималось равномерное распределение положительного заряда по всей длине молекулы, а также учитывался некомпенсированный дипольный момент связей СН. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

С. И. ПЕКАР

ФОРМА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОС ПРИМЕСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Теория формы полос изложена в [1, 2, 4, 5]. Она развита без конкретизации модели примесного центра и без явного выражения электронной части волновой функции системы. Поэтому полученные конкретные результаты весьма общи и применимы к центрам любой природы и кристаллам любой структуры и жидким растворам.

В случае фотопереходов с большим тепловыделением [4] полуширина полосы $\delta\omega$ при произвольной температуре и отсутствии дисперсии частот нормальных колебаний атомов равна

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2}\sqrt{\omega_0 \Delta\omega\left(\bar{n}_0 + \frac{1}{2}\right)}, \quad \bar{n}_0 = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}, \qquad (1)$$

где ω_0 — частота колебаний атомов, $\Delta\omega$ — стоксово смещение.

При произвольной дисперсии частот колебаний атомов, но высокой температуре

$$\delta\omega = 2\sqrt{2\ln 2}\sqrt{\frac{\Delta\omega kT}{\hbar}}. \qquad (2)$$

Формулы (1) и (2) не содержат неизвестных параметров и оказались в согласии с опытом. Форма и температурная зависимость полос даются общими формулами [2, 4]. Среднее тепловыделение при фотопереходе равно $\hbar\Delta\omega/2$. Энергии оптических переходов и энергия теплового возбуждения соответствующего электронного перехода W_{12} связаны соотношением:

$$W_{12} = \hbar\left(\omega_{\text{макс}}^{\text{погл}} - \frac{\Delta\omega}{2}\right) = \hbar\left(\omega_{\text{макс}}^{\text{изл}} + \frac{\Delta\omega}{2}\right). \qquad (3)$$

В случае малого тепловыделения, когда электронный переход взаимодействует в основном с одной ветвью нормальных колебаний и спектр имеет вид «прогрессии» равноотстоящих одна от другой полос, зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения от ее номера в прогрессии q дается формулой [4]:

$$T(q) = \text{const}\,\frac{[\sigma(T)]^q}{q!}, \quad q = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (4)$$

Сравнение изложенной выше теории с многочисленными экспериментальными данными в случае большого тепловыделения опубликовано в ([2], § 5 и 7), а также в ([7], гл. VI). В хорошем количественном согласии с опытом оказались: вычисленная форма полос поглощения и люминесценции, полуширина и ее температурная зависимость, связь полуширины со стоксовым смещением (1), (2), соотношения между энергией фотоперехода и

энергией теплового возбуждения соответствующего перехода (3) и др. В дополнение к этим ранее опубликованным данным приведем проделанное М. А. Кривоглазом сравнение с опытом формулы (1) в случае M-центров в кристалле LiF. Согласно экспериментальным данным [8, 9], максимум люминесценции лежит при энергии 1,74 eV, а полуширина — 0,43 eV. Максимум спектра возбуждения лежит при энергии 2,69 eV, а его полуширина — 0,42 eV. Таким образом стоксово смещение $\hbar\delta\omega = 0{,}95$ eV. Если в (1) в качестве средней эффективной частоты ω_0 взять предельную частоту оптических колебаний ионов, равную 0,082 eV, то вычисленная полуширина $\hbar\Delta\omega$ оказывается равной 0,46 eV, в хорошем согласии с экспериментально измеренной. М. А. Кривоглаз получил также прекрасное количественное согласие теории с опытом для формы и температурной зависимости полосы люминесценции Zn_2SiO_4 с примесью Mn_2SiO_4 [10]. Хорошее согласие с теорией получил Б. Н. Гречушников [11], экспериментально исследовавший полосу поглощения и ее температурную зависимость в рубине с примесью хрома.

№ полосы (q)	Площадь полосы, условн. ед.	
	вычисл.	измер.
0	100	100
1	88	88
2	39	38
3	12	12
4	2,5	3

Особый интерес представляет исследование полосы поглощения света металл-аммиачными растворами, которая, как сейчас твердо установлено, обусловлена поглощением света поляронами. Здесь теория оказалась в полном количественном согласии с экспериментом. Этому вопросу посвящен специальный доклад М. Ф. Дейгена.

Электронно-колебательная прогрессия полос примесного поглощения, наблюдающаяся в кристалле CdS [12], указывает на то, что здесь мы имеем дело со случаем малого тепловыделения. Ход интегральной интенсивности полосы с ее номером удовлетворительно описывается формулой (4), как видно из таблицы [10]. Площади первых двух полос точно совмещены с экспериментом путем выбора параметров теории: const $= 100$ и $\sigma = 0{,}88$. Остальные три полосы позволяют проверить теорию.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Пекар С. И., ЖЭТФ, **22**, 641 (1952).
2. Пекар С. И., УФН, **50**, *2*, 197 (1953).
3. Левшин В. Л., ZS. f. Phys., **72**, 368, 382 (1931); Acta Phys.-chem. URSS, **1**, 685 (1935); **6**, 213 (1937).
4. Пекар С. И. и Кривоглаз М. А., Труды Института физики АН УССР, *4*, 37 (1953).
5. Пекар С. И., ЖЭТФ, **20**, 510 (1950).
6. Huang a. Rays, Proc. Roy. Soc., (A) **204**, 406 (1950).
7. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов.— ГТТИ, М., 1951.
8. Klick C., Phys. Rew., **79**, 894 (1950).
9. Феофилов П. П., ДАН СССР, **92**, 743 (1953).
10. Кривоглаз М. А., Диссертация.— Киев, 1954.
11. Гречушников Б. Н., Диссертация, Институт кристаллографии АН СССР, М., 1953.
12. Klick C., JOS, **A41**, 816 (1951).
13. Дейген М. Ф., см. в этом номере журнала, стр. 716.

М. Д. БОРИСОВ и А. С. ДАВЫДОВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Были исследованы кристаллы нафталина, содержащие различные концентрации антрацена. Кристаллы выращивались из расплава нафталина и антрацена.

Концентрация антрацена в кристаллах нафталина определялась при помощи спектров поглощения антрацена, для чего кристалл растворялся в спирте.

Фотографии спектров люминесценции кристаллов нафталина, содержащих антрацен как примесь, позволяли делать заключение о том, внедрен ли антрацен в решетку нафталина в виде отдельных молекул или же в виде кристаллических образований. Дальнейшему изучению подвергались лишь те кристаллы, у которых антрацен был внедрен в виде молекул.

Для измерения абсолютного энергетического выхода люминесценции кристалла с примесью нами был применен метод шара.

В центре шара, внутренние стенки которого покрыты слоем MgO, устанавливался кристалл или же экран, покрытый слоем MgO. Возбуждающий люминесценцию свет ($\lambda = 2950$ Å) проходил в шар сквозь отверстие в нем и мог падать или на кристалл, или же на экран. В первом случае через другое отверстие в шаре выходил световой поток энергии $E_{\text{л}}$, во втором случае — световой поток энергии $E_{\text{в}}$. Оба световых потока измерялись при помощи фотосопротивления, представляющего собой кристалл CdS, связанный с линейным усилителем.

После введения соответствующих поправок можно было находить значения абсолютных энергетических выходов как чистых кристаллов, так и кристаллов, содержащих примесь. В последнем случае выходящий из шара световой поток $E_{\text{л}}$ состоял из света люминесценции нафталина и антрацена ($E_{\text{л}} = E_{\text{лн}} + E_{\text{ла}}$).

Зная суммарный поток $E_{\text{л}}$, можно было находить отдельно значения $E_{\text{лн}}$ и $E_{\text{ла}}$ при помощи следующих формул:

$$E_{\text{лн}} = \frac{E_{\text{л}} - 0{,}09\, E_{\text{в}}}{1+\gamma}, \qquad E_{\text{ла}} = \frac{(E_{\text{л}} - 0{,}09\, E_{\text{в}})\,\gamma}{1+\gamma},$$

где 0,09 — значение коэффициента отражения от кристалла нафталина для света длины волны $\lambda = 2950$ Å; $\gamma = E_{\text{ла}}/E_{\text{лн}}$. Значения γ находились дополнительными измерениями.

В молекулярном кристалле под действием электромагнитных волн (фотонов) могут возникать возбуждения двух типов [1]: а) возбуждения, быстро распространяющиеся в виде волн возбуждения (экситонов) по кристаллу; б) «локализованные возбуждения», очень медленно распространяющиеся по кристаллу.

Перемещаясь по кристаллу, экситон может передать свою энергию колебаниям решетки. С этим процессом будет конкурировать процесс уничтожения экситонов при люминесценции. Если обозначить через $P_{\text{гэ}}$ и $P_{\text{лэ}}$ вероятности указанных выше процессов, отнесенные к 1 сек, то квантовый выход люминесценции, обусловленный экситонами, будет равен:

$$W_{1\text{к}} = \frac{kP_{\text{лэ}}}{P_{\text{лэ}} + P_{\text{гэ}}}, \tag{1}$$

где k — число, показывающее, какая доля поглощенных квантов вызывает экситонные возбуждения.

Аналогично квантовый выход, обусловленный «локализованными возбуждениями», будет равен:

$$W_{2к} = \frac{(1-k)P_{лл}}{P_{лл}+P_{гл}}, \tag{2}$$

где $P_{лл}$ и $P_{гл}$ — отнесенные к 1 сек вероятности процессов высвечивания «локализованного возбуждения» и передачи энергии возбуждения колебаниям решетки. Полный квантовый выход чистого кристалла будет, таким образом, определяться суммой выражений (1) и (2).

Если в кристалле имеются примесные молекулы, то возникший при поглощении света основным веществом кристалла экситон, перемещаясь по кристаллу, может передать свою энергию примесной молекуле, которая в свою очередь может высветить поглощенную энергию. Тогда можно показать, что квантовый выход основного вещества кристалла, содержащего примесь, будет равен:

$$W_{к}(C) = \frac{W_{1к}}{1+\dfrac{P_{п}C}{P_{лэ}+P_{гэ}}} + \frac{(1-k)P_{лл}}{P_{лл}+P_{гл}}, \tag{3}$$

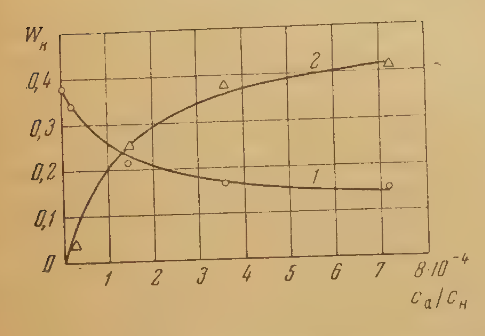
где C — концентрация примеси (отношение числа молекул примеси к числу молекул основного вещества в 1 см^3). Квантовый выход примеси будет равен:

$$W_{кп}(C) = \frac{kP_{пл}}{P_{лэ}+P_{гэ}} \cdot \frac{C}{1+\dfrac{P_{п}C}{P_{лэ}+P_{гэ}}}. \tag{4}$$

Вычисленные по формулам (3) и (4) значения $W_{к}(C)$ и $W_{кп}(C)$ хорошо совпадают с экспериментальными значениями этих величин, если неизвестным, входящим в формулы (3) и (4), дать следующие значения:

$$W_{1к} = 0{,}30; \quad W_{2к} = \frac{(1-k)P_{лл}}{P_{лл}+P_{гл}} = 0{,}08;$$

$$\frac{P_{п}}{P_{лэ}+P_{гэ}} = 6{,}70\cdot10^{3}; \quad \frac{kP_{пл}}{P_{лэ}+P_{гэ}} = 3{,}4\cdot10^{3}. \tag{5}$$



Зависимость квантового выхода люминесценции нафталина (*1*) и антрацена (*2*) от концентрации антрацена. Кривые вычислены по формулам (3) и (4); точки экспериментальные

На рисунке приведены полученные при помощи этих формул кривые *1* и *2* (точки — экспериментально найденные значения $W_{к}(C)$ и $W_{кп}(C)$).

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Давыдов А. С., ЖЭТФ, 18, 210 (1948); 19, 168 (1949); Труды Института физики АН УССР, *1* (1951).

М. Ф. ДЕЙГЕН

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В работах [1—6] была развита теория поглощения света поляронами, а также двумя видами центров окраски: F- и F'- центрами, результаты которой находятся в согласии с экспериментом.

Проверка теории в случае поляронной полосы поглощения, параметры которой были вычислены в [7], до последнего времени не была проведена.

1. Наряду с упомянутыми локальными электронными центрами, автором была рассмотрена [8] квантово-механическая система, состоящая из двух близко расположенных и сильно взаимодействующих центров окраски — так называемый двойной центр окраски, или F_2-центр.

Были вычислены параметры основного и возбужденного состояний и энергия тепловой диссоциации F_2-центра, частота максимума F_2-полосы поглощения, а также полуширина этой полосы. Сопоставление результатов теории и эксперимента привело нас к заключению [9], что F_2-полоса по своим свойствам близка к полосе поглощения, лежащей с «красной» стороны от F-полосы, к так называемой R-полосе поглощения.

Модель эта нашла недавно новое подтверждение при измерениях магнитной восприимчивости окрашенных кристаллов, в опытах по парамагнитному резонансу центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах [10], а также в работе А. А. Шаталова [11].

2. Впервые А. С. Давыдов [12] указал на возможность распространения теории поляронов на весьма интересный класс жидких ионных диэлектриков — металл-аммиачные растворы.

Автором было показано [13], что в металл-аммиачных растворах, наряду с поляронами, должны существовать F- и F_2-центры, а также выяснены возможности распространения теории локальных состояний электрона на этот класс жидких ионных диэлектриков.

В работе [13] были определены равновесные концентрации поляронов, F- и F_2-центров как функции концентрации растворенного металла и температуры. Оказалось, что в разведенных растворах, в которых и проводилось измерение поглощения света, электроны находятся главным образом в поляронном состоянии.

Принимая во внимание то обстоятельство, что силы осцилляторов оптических переходов электрона в поляроне и F-центре мало отличаются друг от друга, следует считать, что упомянутая выше полоса поглощения обусловлена поляронным поглощением.

Таким образом впервые было обнаружено и количественно обосновано существование непосредственного поляронного поглощения света.

При больших концентрациях растворенного металла существенно поглощение света F- и F_2-центрами. В частности, как показали расчеты, максимум F-полосы поглощения в металл-аммиачных растворах лежит при 0,83 eV.

Предсказанная теорией полоса поглощения была недавно открыта экспериментально [14] (максимум ее лежит при 0,80 eV); температурная зависимость ее интенсивности находится в согласии с предсказанной теоретически.

При достаточно больших концентрациях (порядка 10^{21} см$^{-3}$) радиус состояния электрона в F-центре $r_F \approx 2{,}5$Å, а среднее расстояние между центрами $r_0 \approx 10^{-7}$ см. В силу этого раствор превращается в квази-металл с металлической проводимостью и характерной металлической окраской.

3. Наряду с объяснением оптических свойств и природы окраски металл-аммиачных растворов, теория локальных состояний электронов позволяет с единой точки зрения объяснить их магнитные свойства, а также аномалии в концентрационной зависимости проводимости.

Экспериментально установлено [15], что при больших разведениях металл-аммиачный раствор парамагнитен. По мере увеличения концентрации растворенного металла парамагнетизм уменьшается, а при концентрациях атомов металла порядка 10^{20} см$^{-3}$ и достаточно низкой температуре ($t = -75°$ C) коэффициент магнитной восприимчивости меняет знак.

При еще бо́льших концентрациях раствор вновь становится парамагнитным.

Эта своеобразная зависимость коэффициента магнитной восприимчивости от концентрации металла объясняется следующим образом.

При малых концентрациях в растворе доминируют поляроны—квазиатомарные образования, сообщающие раствору парамагнитные свойства. По мере увеличения концентрации растет число F_2-центров—квазимолекулярных образований, поэтому парамагнетизм раствора уменьшается. При концентрациях порядка 10^{20} см$^{-3}$ подавляющее большинство электронов находится в F_2-центрах, что приводит к диамагнетизму раствора. Наконец, при еще бо́льших концентрациях раствор превращается в квазиметалл с характерным парамагнетизмом «свободного» электронного газа.

Результаты теории находятся в количественном согласии с экспериментом [13]. В рамках этой теории можно объяснить постоянство эквивалентной электропроводности λ при малых концентрациях, уменьшение ее при средних концентрациях и последующее увеличение — при больших [7].

Полученная в работе [13] зависимость числа носителей тока (поляронов) от температуры и концентрации атомов металла позволяет определить температурный коэффициент проводимости β [7], величина которого оказалась согласующейся с экспериментально найденной ($\beta_{теор} \approx 1{,}7 \cdot 10^{-2}$; $\beta_{экспер} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-2}$). В количественном согласии с экспериментом оказалось и значение энергии тепловой диссоциации F_2-центра $-I_{F_2}$ ($I_{F_2 теор} \approx 0{,}195$ eV [13]; $I_{F_2 экспер} \approx 0{,}2$ eV [15, 16]).

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Пекар С. И., Дейген М. Ф., ЖЭТФ, 18, 481 (1948).
2. Дейген М. Ф., ЖЭТФ, 18, 818 (1948); Труды физического факультета КГУ им. Т. Г. Шевченко, 5, 21 (1950).
3. Зильберман Г. Е., ЖЭТФ, 19, 135 (1949).
4. Пекар С. И., ЖЭТФ, 20, 510 (1950); ЖЭТФ, 17, 879 (1947).
5. Пекар С. И., Кривоглаз М. А., Труды Института физики АН УССР, 4, 37 (1953).
6. Пекар С. И., Томасевич С. Ф., ЖЭТФ, 21, 1218 (1951).
7. Дейген М. Ф., ЖЭТФ, 26, 300 (1954); Труды Института физики АН УССР, 5, 119 (1954).
8. Дейген М. Ф., ЖЭТФ, 21, 992 (1951).
9. Дейген М. Ф., ЖЭТФ, 24, 631 (1953).
10. Hutchison C. A., Noble G. A., Phys. Rew., 87, 1125 (1952). Heer C. V., Rauch C., Phys. Rew., 90, 530 (1953).
11. Шаталов А. А., ДАН СССР, 92, 549 (1953).
12. Давыдов А. С., ЖЭТФ, 18, 913 (1948).
13. Дейген М. Ф., ЖЭТФ, 26, 293 (1954); Труды Института физики АН УССР, 5, 105 (1954).
14. Kaplan J., Kittel C., Journ. Chem. Phys., 21, 1429 (1953).
15. Huster E., Ann. d. Phys., 33, 447 (1938); Freed S., Sugarman N., Journ. Chem. Phys., 11, 354 (1943); Hutchison C. A., Pastor R. C., Journ. Chem. Phys., 21, 1959 (1953).
16. Coulter, Wolsky, Zdanuk, Monchick, Abstract, 101, p. 50, P, 119th; meeting Am. Chem. Soc., 1951.

А. Ф. ЛУБЧЕНКО

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ

Для изучения влияния среды на спектры поглощения и люминесценции молекул нами предпринята попытка обобщения некоторых положений квантовой электродинамики вакуума на анизотропные среды. Электромагнитное поле в диэлектрике описывается при этом волновой функцией в представлении вторичного квантования; волновая функция системы молекула + растворитель + поле излучения (без взаимодействия поля с примесной молекулой) определяется в адиабатическом приближении [1].

Вероятность перехода системы из одного квантового состояния в другое в единицу времени с излучением (поглощением) кванта света заданной частоты в направлении $d\Omega$ вычисляется по формуле:

$$w\,d\Omega = \frac{2\pi}{h}\rho_E\,|H'|^2\,d\Omega,$$

где $\rho_E\,dE$ — плотность конечных состояний на интервал энергии $E, E+dE$; $|H'|^2$ — квадрат матричного элемента энергии взаимодействия поля с примесью. Полученные при этом выражения позволяют записать сразу же отношения энергии излучения, электрический вектор которой направлен по осям эллипсоида Коши [2]:

$$\Lambda_1 = \frac{I_{1p}^{xr}}{I_{1p}^{zr}} = \frac{n_x(\nu_{p1})\cos^2\alpha}{n_z(\nu_{p1})\cos^2\gamma}, \quad \Lambda_2 = \frac{I_{1p}^{yr}}{I_{1p}^{zr}} = \frac{n_y(\nu_{p1})\cos^2\beta}{n_z(\nu_{p1})\cos^2\gamma}, \tag{1}$$

где $n_{xi}(\nu_{p1})$ — компоненты тензора показателя преломления частоты ν_{p1} по оси OX_i $(i = 1, 2, 3)$; $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ — направляющие косинусы средней ориентации дипольного момента перехода.

При равновероятной ориентации примесных молекул направляющие косинусы, входящие в (1), сокращаются; в этом случае соотношения (1) содержат в правых частях только материальные константы растворителя и непосредственно доступны экспериментальной проверке.

Аналогичные отношения получаются и для энергии, поглощаемой в единицу времени:

$$\Lambda_1' = \frac{I_{1p}^{xa}}{I_{1p}^{za}} = \frac{n_z(\nu_{p1}')\cos^2\alpha}{n_x(\nu_{p1}')\cos^2\gamma}, \quad \Lambda_2' = \frac{I_{1p}^{ya}}{I_{1p}^{za}} = \frac{n_z(\nu_{pi}')\cos^2\beta}{n_y(\nu_{p1}')\cos^2\gamma}. \tag{2}$$

Из (1) и (2) следует:

$$\frac{\Lambda_1}{\Lambda_1'} = \frac{n_x(\nu_{p1})\,n_x(\nu_{p1}')}{n_z(\nu_{p1})\,n_z(\nu_{p1}')}, \quad \frac{\Lambda_2}{\Lambda_2'} = \frac{n_y(\nu_{p1})\,n_y(\nu_{pi}')}{n_z(\nu_{p1})\,n_z(\nu_{p1}')}. \tag{3}$$

Соотношения (3) остаются в силе при любой ориентации примесных молекул, для любых растворителей.

Для определения формы полос излучения и поглощения используется метод Вейскопфа — Вигнера [3]; полученное при этом интегральное выражение для формы полос отличается от найденного ранее А. С. Давыдовым [4] только тем, что в нем учитывается зависимость частот кристаллических и локальных [5] колебаний от электронного состояния примесного центра и локальные колебания явно отделяются от кристаллических. Проинтегрировать это выражение в общем случае не удается; однако полученные для предельных случаев выражения позволяют сделать следующие выводы. В случае сильной связи электронного возбуждения с колеба-

ниями решетки [4] полосы излучения и поглощения имеют форму кривой излучения свободной молекулы при учете эффекта Допплера; при высоких температурах кривая переходит в чисто гауссову кривую. С понижением температуры появляется асимметрия кривых относительно прямой, проходящей через максимум перпендикулярно оси частот.

Зависимость полуширины полос от температуры определяется выражением:

$$\Delta\Omega_i = c_i \sqrt{\sum_s \frac{1}{e^{\frac{h\omega_s^{l_i}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}}, \tag{4}$$

где c_i — не зависящие от температуры величины (разные для поглощения и излучения). Это выражение совпадает по форме с полученными ранее А. С. Давыдовым [4] и С. И. Пекаром [6] выражениями; отличие (4) от полученных ранее состоит в зависимости частот кристаллических колебаний ω_s от электронного состояния l_i примеси; поэтому полуширина полос и их температурная зависимость, вообще говоря, разные для поглощения и излучения.

В силу зависимости частот кристаллических и локальных колебаний от электронного состояния примеси зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения нарушается или выполняется лишь приближенно.

В случае слабой связи электронного возбуждения с колебаниями решетки спектры излучения и поглощения представляют собой систему линий, подобных линиям атомных спектров; полуширина каждой из них равна 2Г. Если имеет место взаимодействие электронного возбуждения и с акустическими колебаниями, линии расширяются и при высоких температурах перекрываются. Как при сильном, так и при слабом взаимодействии электронного возбуждения с колебаниями решетки положение максимумов полос зависит от температуры.

Вычислениями показано, что те из внутримолекулярных колебаний, частоты которых попадают в разрешенные зоны колебаний растворителя, не появляются в спектре в виде отдельных электронно-колебательных полос.

Легко также показать, что, если переход сопровождается изменением числа локальных колебаний, спектр поглощения и люминесценции в некоторых случаях будут представлять собой систему широких полос, которые являются наложением отдельных колоколообразных кривых с полушириной (4). С понижением температуры в этом случае будет происходить перераспределение энергии в спектре: при поглощении максимум интенсивности смещается в фиолетовую сторону, при излучении — в красную.

Используя развитый выше математический аппарат, легко вычислить Г-величину, обратную среднему радиационному времени жизни примесной молекулы в возбужденном состоянии. Температурная зависимость Г в случае сильной связи электронного возбуждения с колебаниями решетки определяется выражением

$$\Gamma = c_1 + c_2 \sum_s (\omega_s^{l_0})^2 \left[\frac{1}{e^{\frac{h\omega_s^{l_0}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right], \tag{5}$$

где c_1 и c_2 — не зависящие от T величины. Определяемый выражением (5) температурный ход $\tau(T) = \frac{1}{\Gamma}$ согласуется с экспериментальными данными Галанина, Гавиолы и Рау.

При слабом взаимодействии электронного возбуждения с колебаниями решетки Г как функция температуры может быть представлена в виде:

$$\Gamma = c_3 e^{-g(T)},$$

где

$$g(T) = c_4 \sum_s \left(\frac{1}{e^{\frac{h\omega_s^{l_0}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right);$$

здесь c_3 и c_4 — не зависящие от температуры величины. Подобный температурный ход Г наблюдался для раствора антрацена в нафталине [7].

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность А. С. Давыдову за предложенную тему работы и руководство при ее выполнении.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Born M., Oppenheimer J. R., Ann. d. Phys., 84, 457 (1927).
2. Шефер К., Теоретическая физика, т. III, ч. 2.— ГОНТИ, М.— Л., 1938.
3. Weisskopf W., Wigner E., ZS. f. Phys., 63, 54 (1930).
4. Давыдов А. С., ЖЭТФ, 24, 197 (1953).
5. Лифшиц Н. М., ЖЭТФ, 17, 1017 (1947).
6. Пекар С. И., ЖЭТФ, 22, 641 (1952).
7. Libson S. H., Elliot J. O., Phys. Rev., 78, 65 (1950).

В. М. ЧУЛАНОВСКИЙ и КИМ ДЕН ДОК

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ СВЯЗЬ ТИПА (ОН)···(ОН) И (ОН)···(ОСR) В КИСЛОРОД-СОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Водородную связь в кислород-содержащих веществах принято описывать общей формулой О—Н···О. В этой формуле не делается различия между теми случаями, когда оба вещества содержат группу гидроксила, и теми, когда в молекулах второго вещества имеется только атом кислорода.

Это же предположение о приблизительной одинаковости обоих типов связи положено в основу интерпретации спектров поглощения чистых и смешанных веществ, содержащих группу ОН или в одном случае группу ОН, а в другом, например, ОС.

В статье одного из авторов [1] показано, что такая трактовка спектров приводит к явным противоречиям.

В настоящей работе исследовалось влияние межмолекулярной связи в чистом ацетоне и его растворах на положение и вид полосы группы С=О ацетона, а также на полосу группы С—О метилового спирта. Авторы предположили, что смещение полосы поглощения определенной группы, на которую действует внешнее поле (например соседней молекулы), является мерой величины этого воздействия. При этом полоса смещается в сторону меньших ν.

Если межмолекулярная связь образуется не с рассматриваемой группой, а с соседней, то вызываемое ею искажение электронной оболочки может повести к упрочению связи в рассматриваемой группе, т. е. к смещению полосы к бо́льшим ν.

В активной группе С=О имеет место первый случай. Полоса чистого жидкого ацетона ($\nu = 1713{,}5$ см$^{-1}$) при растворении его в CCl_4 смещается

до 1716,5 см$^{-1}$. Еще большее смещение имеет место при растворении ацетона в гексане (до 1722,6 см$^{-1}$). Из этого можно сделать заключение о достаточно сильном межмолекулярном взаимодействии в чистом ацетоне.

При растворении ацетона в метиловом спирте полоса смещается до 1707,2 см$^{-1}$, а в хлороформе — до 1709,8 см$^{-1}$. В обоих случаях смещения полосы относительно ее положения в нейтральном растворителе (гексане), соответствующего до известной степени случаю отсутствия межмолекулярных взаимодействий, близки по величине, хотя в первом случае с точки зрения общепринятых представлений водородная связь есть, а во втором — ее нет.

Отсюда авторы делают вывод, что, хотя при растворении ацетона в гидроксил-содержащих веществах межмолекулярная связь и становится более прочной, она все же не достигает той исключительной величины, которая отличает водородную связь от других видов связи.

В чистом метиловом спирте образование водородного мостика должно ослабить связь OH (как это и наблюдается на спектре этой группы) и усилить связь CO. Действительно, в чистом метиловом спирте в области спектра около 10 μ наблюдаются две полосы: более сильная при $\nu = 1030$ см$^{-1}$, по-разному смещающаяся в разных растворителях, и более слабая при $\nu = 1118$ см$^{-1}$, которая исчезает при растворении или в парах. Первая полоса приписывается нами молекулам спирта, не связанным водородным мостиком, вторая — молекулам ассоциированным.

При растворении метилового спирта в CCl_4 частота мономерной полосы уменьшается до 1024 см$^{-1}$ (сместилась в обратную сторону, по сравнению с ацетоном). При растворении метилового спирта в ацетоне частота возросла до $\nu = 1035{,}5$ см$^{-1}$, т. е. сместилась в том же направлении, как и полоса ассоциированных молекул относительно мономерной полосы. Следовательно, образование водородного мостика между молекулами спирта смещает полосу на 88 см$^{-1}$, а его растворение в ацетоне — только на 5,5 см$^{-1}$, т. е. на порядок меньше.

Отсюда можно заключить, что и связь типа (OH)···(OCR) значительно слабее связи (OH)···(OH) и что все те схемы водородной связи, которые основаны на предположении о примерно одинаковой прочности в обоих случаях, должны быть пересмотрены.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Чулановский В. М., ДАН СССР, 93, 25 (1953).

В. В. ПЕРЕКАЛИН

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Внутримолекулярная водородная связь, создавая дополнительный цикл с участием водорода — водородный цикл, оказывает влияние на распределение электронной плотности в ароматических соединениях, что сказывается на поглощении ими света и их химическом поведении.

В орто-оксиазокрасителях водородный цикл, благоприятствуя сопряжению, изменяет электронное строение молекулы так, что энергия возбуждения понижается и длинноволновая полоса электронных спектров поглощения, по сравнению с поглощением пара-изомеров, смещается в видимую область [1—4] (см. таблицу).

Смещение длинноволновой полосы спектра поглощения у оксиазокрасителей под влиянием водородной связи

№ п/п	Красители	λ, mμ	
		этиловый спирт	NaOH+этиловый спирт
I	2-Бензолазо-1-нафтол	490	490
II	8-Бензолазо-1-нафтол	460	460
III	1-Бензолазо-2,8-аминонафтол	500	500
IV	2-Бензолазо-1-метоксинафтол . . .	380	—
V	4-Бензолазо-1-нафтол	470	490
VI	5-Бензолазо-2,8-аминонафтол	505	520

Подвижность водородных атомов гидроксильных групп в орто- и пара-оксиазокрасителях понижается благодаря тому, что атом водорода дополнительно связан с азотом азогруппы [1, 3, 4].

Положения длинноволновых полос спектров поглощения орто- и пара-оксиазокрасителей (I, II, III) оставались постоянными при увеличении pH среды; гидроксильные группы красителей не реагировали с едким натром.

Внутримолекулярная водородная связь стабилизирует атом водорода в ряде других подобных случаев [5]. Внутримолекулярная водородная связь не является запретом к химическим реакциям за счет атома водорода, однако эти реакции протекают с трудом вследствие необходимости преодоления блокирующего действия Н-связи.

Водородный цикл затрудняет сопряжение заместителей с ароматическим ядром; при этом понижается их активирующее или стабилизирующее влияние на бензольное ядро и нарушается в нем выравненность связей. Ароматическое ядро сообщает молекуле бо́льшую устойчивость, чем цикл с участием водородной связи. Поэтому внутримолекулярная водородная связь вызывает лишь частичное нарушение выравненности связей в бензольном кольце. Примером может служить химическое поведение некоторых орто-и пара-оксиазокрасителей нафталинового ряда [3, 4, 6] и оксипроизводных ацетофенона [7]. Эти моноазокрасители с трудом образуют дисазокрасители, а производные ацетофенона не взаимодействуют с ацетоуксусным эфиром.

Иногда по структурным соображениям допустимо образование Н-связи, однако в действительности она бывает сильно ослабленной. Например, в 2-бензолазо-1-нафтол-4-сульфокислоте [8] Н-связь стабилизирует атом водорода, а сопряжение гидроксила с электроотрицательным заместителем увеличивает его подвижность; решающая роль принадлежит эффекту сопряжения, поэтому водородный атом гидроксила в азокрасителе обладает такой же подвижностью, как и в 1-нафтол-4-сульфокислоте.

Весьма существенен вопрос о принадлежности атома водорода: сохраняет ли он ковалентную связь с материнской группой (например гидроксильной в орто-оксиазокрасителях) или происходит ее выравнивание. В случае внутримолекулярной водородной связи происходит выравнивание связей водородной и ковалентной; оно менее явственно, когда водород связывает атомы, отличающиеся своим сродством к электронам (в 1-бензолазо-2-нафтоле), и более полно в случае одинаковых атомов (в нафтазарине).

Неясен механизм образования внутримолекулярной водородной связи; 2-бензолазо-1-нафтол может быть получен двумя путями — реакцией азосочетания 1-нафтола и конденсацией 1,2-нафтохинона и фенилгидразина. При осуществлении одного из путей синтеза ковалентная связь становится водородной.

Способность многих веществ к образованию внутренних комплексных лей лаков может явиться качественной реакцией на внутримолекулярную водородную связь. Однако обратного вывода сделать нельзя — не всякое соединение с Н-связью способно образовать лаки.

Ленинградский гос. педагогический институт
им. А. И. Герцена

Цитированная литература

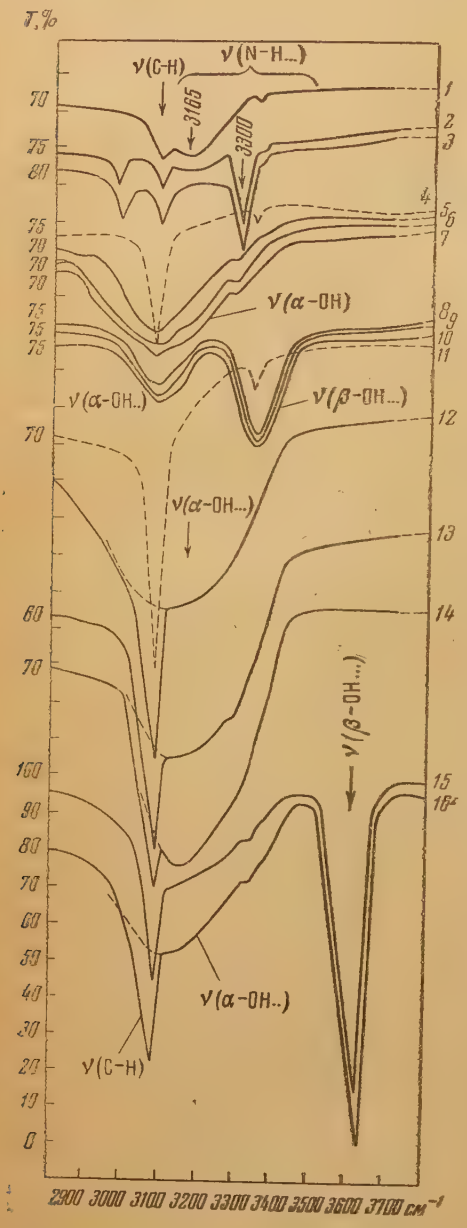
1. Перекалин В. В. и Савостьянова М. В., ЖОХ, 21, 1329 (1951).
2. R. Kuhn, Lieb. Ann., 516, 2, 143 (1935).
3. Перекалин В. В. и Славачевская Н. М., ЖОХ, 21, 837 (1951).
4. Errera, Helv. Chim. Acta, 20, 1373 (1937).
5. Branch G., Jabroff D., J. Am. Chem. Soc., 56, 2658 (1934).
6. Nölting E., Ber., 24, 1592 (1891).
7. Перекалин В. В., ЖОХ, 21, 1057 (1951).
8. Перекалин В. В., ЖОХ, 21, 129 (1951).

Д. Н. ШИГОРИН

ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ

Нами были исследованы инфракрасные спектры поглощения амино- и оксипроизводных антрахинона (см. рисунок), а также окси- и амино-азосоединений [1—3]. Полосы валентных колебаний α-групп OH, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей (как в кристаллическом, так и парообразном состоянии веществ), резко смещены в длинноволновую область ($3000 \div 3150$ см$^{-1}$) и сильно размыты. В кристаллическом состоянии интенсивность полос α-групп OH в 10—12 раз меньше интенсивности полос β-групп OH; β-связи O—H более полярны, чем α-связи OH. Полуширина полосы (α-группы OH в парах) в 5—6 раз больше полуширины β-групп OH (в парах). Полоса валентных колебаний групп NH индантрона 3165 (ш) см$^{-1}$ сильно размыта и имеет в 10—12 раз меньшую интенсивность, чем полоса группы NH 3300 (р) см$^{-1}$ 1-метиламино-антрахинона. Такое неодинаковое поведение групп NH объясняется их различным пространственным расположением по отношению к плоскости молекулы. У α-окси- и аминопроизводных антрахинона максимумы полос поглощения в электронных спектрах и флуоресценции сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с β-производными. Далее, α-производные не испытывают тушения флуоресценции кислородом, в то время как β-производные испытывают сильное тушение [4]. Все эти закономерности в электронных спектрах мы объясняем наличием внутримолекулярной водородной связи у α-производных и отсутствием таковой у β-производных. Природа такого типа водородной связи определяется тем, что электрон атома водорода (а в случае внутрикомплексных соединений электроны атома металла) непосредственно включается во взаимодействие с π-электроном (или π-электронами при наличии металла) соседнего атома, участвует в передаче этого взаимодействия по системе сопряженных связей, что способствует обобществлению электронов в молекуле. При таком взаимодействии электронное облако атома водорода испытывает соответствующую деформацию, что отражается в расширении потенциальной ямы водорода, участвующего в образовании Н-связи. К такому типу связей относятся внутримолекулярные водородные связи, включенные в молекулу с сопряженными связями и образованные на сравнительно коротких расстояниях.

Для внутримолекулярной водородной связи без участия π-электронного взаимодействия не наблюдается сильного размытия полос и значительного уменьшения интенсивности. Наличие π-электронного взаимодействия в рассматриваемых молекулах и непосредственное участие в нем атома водорода



Инфракрасные спектры поглощения амино- и оксипроизводных антрахинона. Масштаб по оси ординат для всех кривых одинаковый. Для кривых *1* — *14* цифры слева обозначают процент пропускания в точке пересечения кривой с осью ординат. Для кривых *1*, *4*, *7* — вещества готовились в виде пасты из 50 г вещества +0,6 г масла, для кривых *2*, *3*, *8* — *10* паста состояла из 50 г вещества +1,2 г масла. *1* — индантрон, d = 0,5 мм; *2* — смесь: индантрон+1-метиламиноантрахинон в отношении 1 моль на 2 моля, d = 0,25 мм; *3* — 1-метиламиноантрахинон, d = 0,25 мм; *4* — антрахинон, d = 0,5 мм; *5* — 1,5-диоксиантрахинон, d = 0,5 мм; *6* — 1,8-диоксиантрахинон, d = 0,5 мм; *7* — 1,4-диоксиантрахинон, d = 0,5 мм; *8* — смесь: 2-оксиантрахинон + 1,5-диоксиантрахинон в отношении 1 моль на 3 моля, d = 0,25 мм; *9* — смесь: 2-оксиантрахинон + 1,8-диоксиантрахинон в отношении 1 моль на 3 моля; *10* — смесь: 2-оксиантрахинон + 1,4-диоксиантрахинон в отношении 1 моль на 3 моля; *11* — антрахинон — пары, t = 290° С, d = 180 мм; *12* — 1,4-диоксиантрахинон — пары, t = 260° С, d = 180 мм; *13* — 1,5-диоксиантрахинон — пары, t = 300° С, d = 180 мм; *14* — 1,8-диоксиантрахинон — пары, t = 300° С, d = 180 мм; *15* — 1,3,4-триоксиантрахинон (пурпурин) — пары, t = 320°С, d = 180 мм; *16* — 1,2-диоксиантрахинон (ализарин) — пары, t = 290° С, d = 180 мм

(или металла во внутрикомплексных соединениях) способствует миграции (передаче) поглощенной энергии связями O—H···, N—H··· или O—Me··· и N—Me··· внутрь молекулы, что должно привести к уменьшению времени жизни молекулы в возбужденном колебательном состоянии и, следовательно, к размытию полосы ($\tau\Delta E = h$). Атомы водорода и металла внутримолекулярных связей, включенные в сопряженную систему связей, являются узлами, в значительной мере определяющими миграцию (передачу) энергии в молекуле. Все изменения в валентных состояниях этих атомов (вызванные действием света, растворителя, реагента и др.) вследствие π-электронного взаимодействия будут существенно отра-

жаться на распределении электронной плотности всей молекулы. Таким образом существенные изменения в системе могут быть вызваны без наличия перехода молекулы из синглетного состояния в триплетное. С этой точки зрения можно объяснить известные закономерности в электронных спектрах поглощения и флуоресценции хлорофилла и подобных ему соединений.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Цитированная литература

1. Шигорин Д. Н., ЖФХ, 27, 554 (1953).
2. Шигорин Д. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 27, 596 (1953).
3. Багратишвили Г. Д., ДАН СССР, 96, 753 (1954).
4. Карякин А. В., ЖФХ, 23, 1332, 1345 (1949).

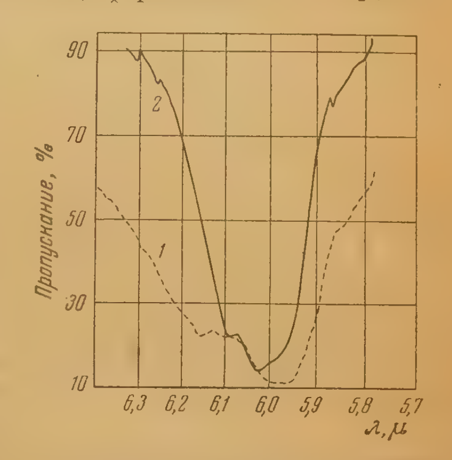
Е. Н. ВАСЕНКО

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ

При изучении растворимости важно было получить хотя бы ориентировочные данные о состоянии молекул ассоциированной жидкости в тройных растворах в присутствии третьего компонента—гомогенизатора. С этой целью нами были получены инфракрасные спектры поглощения вблизи 1700 и 3400 $см^{-1}$ для чистых жидкостей: воды, формамида $HCONH_2$ (ассоциированные компоненты) и диэтилформамида $HCON(C_2H_5)_2$ (гомогенизатор), а также для 10%-ных растворов этих жидкостей в ацетоне.

Кроме того, нами были получены спектры поглощения раствора 2,5% воды +2,5% диэтилформамида в ацетоне, а также раствора 5% формамида + +5% диэтилформамида в ацетоне.

Сравнение полученного нами спектра разбавленного (около 0,01%) раствора формамида в CCl_4 со спектром жидкого формамида подтвердило известную из исследования спектров комбинационного рассеяния [1—4] высокую степень ассоциации формамида посредством водородных связей N—H···O и показало наличие в растворе мономерных молекул формамида. К такому же заключению пришли ранее Девис и Эванс [5] на основании наблюдений в области валентных колебаний группы NH_2.



1—Спектр наложения воды и диэтилформамида; 2—спектр эквимолекулярной смеси их

Для более четкого выявления изменений, происходящих при смешении формамида или воды с диэтилформамидом в эквимолекулярных соотношениях, полученные нами спектры наложения раздельных слоев воды и диэтилформамида (и слоев формамида и диэтилформамида соответственно) сравнивались со спектрами указанных растворов эквимолекулярных смесей в ацетоне (см. рисунок).

Были получены также спектры поглощения тройных растворов, содержавших в одном случае 35,8% воды, 30,9% CCl_4 и 33,3% диэтилформамида и в другом — 36,0% формамида, 35,4% CCl_4 и 28,6% диэтилформамида, которые по положению, форме и интенсивности соответственных

полос поглощения довольно хорошо воспроизводят спектры эквимолекулярных смесей.

Измерения производились на спектрометре ИКС-11 с призмой из NaCl. Состав растворов указан в молярных процентах.

Анализ полученных результатов позволил сделать следующие предположения и выводы.

1. Взаимодействие между молекулами диэтилформамида и воды заключается, повидимому, в образовании водородных связей O—H···O=C, настолько прочных, что они сохраняются не только в растворах четыреххлористого углерода, облегчая растворение в нем значительных количеств воды, но и в растворах в ацетоне.

2. Спектр эквимолекулярного раствора диэтилформамида и воды в области деформационных колебаний характеризуется только полосой, участвующей в образовании водородной связи группы C=O диэтилформамида; полос мономерных молекул воды и ассоциированной полосы воды в нем не обнаружено. Можно предположить, что сложные комплексы в жидкой воде по иному воздействуют на деформационные колебания молекул воды, чем комплексы, образованные молекулами воды с молекулами диэтилформамида.

3. Чистый жидкий формамид сильно ассоциирован посредством водородных связей N—H···O, что приводит к резкому смещению его полос NH_2 и C=O в длинноволновую сторону и их расширению.

4. Взаимодействие между формамидом и диэтилформамидом заключается в образовании связей N—H···O, которые сохраняются не только в тройном растворе формамид — диэтилформамид—четыреххлористый углерод, но и частично в тройном растворе формамид — диэтилформамид — ацетон.

Выражаю глубокую благодарность Г. С. Ландсбергу за проявленное внимание и ценные советы, а также пользуюсь случаем выразить свою признательность В. М. Чулановскому за содействие в выполнении данной работы и обсуждение ее результатов.

Львовский
политехнический институт

Цитированная литература

1. Kohlrausch K. W. E., Pongratz A., ZS. phys. Chemie, B27, 176 (1934).
2. Thatte V. N., Joglekar M. S., Phil. Mag., 19, 116 (1935).
3. Kahovec L., Wassmuth H., ZS. phys. Chemie, B48, 70 (1940).
4. Saksena B. D., Proc. Ind. Acad. Sci., 11, 53 (1940).
5. Davies M., Evans J. C., J. Chem. Phys., 20, 342 (1952).

В. И. КАСАТОЧКИН, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, О. И. ЗИЛЬБЕРБРАНД и Д. А. КОЧКИН

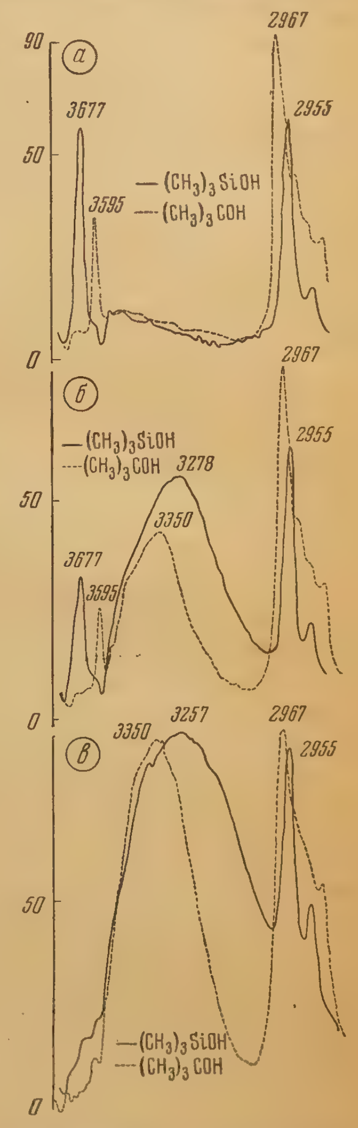
О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В СИЛАНОЛАХ

Характерные химические свойства силанолов R_3SiOH (R=алкил и арил) во многом определяются особенностями содержащейся в них гидроксильной группы. Своеобразие поведения гидроксильных групп в силанолах связано с внутримолекулярным влиянием атома кремния на гидроксильную группу. Ряд свойств силанолов, повидимому, зависит также от ассоциации молекул посредством водородной связи. С целью изучения характера молекулярной ассоциации силанолов и влияния атома кремния на гидроксильную группу в настоящей работе мы исследовали инфракрасные спектры поглощения в области длин волн 2 ÷ 4 μ, триметилкарбинола $(CH_3)_3COH$

и пяти силанолов: $(CH_3)_3SiOH$, $(CH_3)_2C_2H_5SiOH$, $CH_3(C_2H_5)_2SiOH$, $(C_2H_5)_3SiOH$ и $C_6H_5(C_2H_5)_2SiOH$. Для выяснения влияния растворителей на молекулярную ассоциацию мы изучили также спектры поглощения растворов силанолов и триметилкарбинола в четыреххлористом углероде, циклогексане и бензоле при разных разведениях.

Кривые пропускания снимались по точкам на спектрометре ИКС-11 с призмой из LiF. Для части исследованных объектов были получены кривые поглощения на двухлучевом спектрометре ФИАН с автоматической записью (см. рисунок).

В спектрах 0,5%-ных растворов силанолов и триметилкарбинола в CCl_4 имеются только полосы гидроксила (вблизи 3600 $см^{-1}$) и CH валентных колебаний. Отсутствие широкой полосы 3100 ÷ 3500 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии в растворе мономерных молекул. По сравнению с триметилкарбинолом у силанолов наблюдаются возрастание поглощения в полосе гидроксила приблизительно на 25% и смещение этой полосы в область высоких частот на 82 $см^{-1}$. Эти эффекты следует объяснить возрастанием ионнодипольной поляризуемости и упрочением связи О—Н при замещении углерода на менее электроотрицательный атом кремния. В более концентрированных растворах появляется широкая и интенсивная полоса гидроксила, участвующего в водородной связи. По сравнению с триметилкарбинолом эта полоса в силанолах характеризуется значительно большей интегральной интенсивностью и шириной, а также бо́льшим смещением положения максимума $\Delta\lambda$ по отношению к полосе несвязанного гидроксила в сторону низких частот, что указывает на более сильное взаимодействие между гидроксильными группами в силанолах. Смещение максимума этой полосы в триметилкарбиноле — $\Delta\lambda = 245$ $см^{-1}$, в триметилсиланоле — $\Delta\lambda = 325$ $см^{-1}$. С увеличением концентрации растворов степень ассоциации молекул возрастает. Это наглядно иллюстрируется возрастанием интенсивности полосы О—Н···О и уменьшением интенсивности полосы ОН. В спектрах чистых силанолов и карбинола остается только полоса ОН···О. Отсутствие полосы несвязанного гидроксила, несмотря на ее большую интенсивность, свидетельствует о кольцевом характере ассоциации основной массы молекул, при котором практически все гидроксилы участвуют в водородных связях. По данным криоскопии растворов некоторых силанолов и карбинолов в циклогексане ассоциированные группы состоят из четырех молекул Образование замкнутых групп из четырех молекул, связанных водородной связью, отвечает тетраэдрическим валентным углам у кремния и углерода. На процесс диссоциации значительное влияние оказывает природа растворителя.



Инфракрасные спектры поглощения разной концентрации растворов силанола триметилкарбинола в CCl_4

В бензоле диссоциация наблюдается в значительно большей степени по сравнению с CCl_4. Растворы силанолов в циклогексане занимают про-

межуточное положение по степени диссоциации. Замещение углерода на кремний оказывает влияние также на связи C—H. В силанолах, по сравнению с карбинолом, значительно уменьшается интенсивность полосы CH с частотой 2955 $см^{-1}$, и ее положение смещено приблизительно на 12 $см^{-1}$ в область малых частот (см. выше рисунок).

Особенности химических свойств силанолов, в частности амфотерные их свойства, следует отнести за счет упрочнения связи O—H и сильного взаимодействия кислорода и водорода соседних молекул благодаря возросшей полярности связи O—H.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

О. П. ГИРИН, З. В. ЖИДКОВА, Б. И. СТЕПАНОВ, А. П. ИВАНОВ и А. С. ТОПОРЕЦ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРА ИСТИННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАССЕИВАЮЩИХ ОКРАШЕННЫХ ОБЪЕКТОВ ПО СПЕКТРУ ИХ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Определение истинного поглощения вещества частиц в дисперсной системе представляет сложную задачу, до последнего времени решавшуюся грубо приближенно. Доступная измерению величина — коэффициент диффузного отражения — зависит от ряда факторов, связанных как со свойствами самого отражающего слоя (внутренние факторы), так и с условиями освещения и наблюдения (внешние факторы). В настоящей работе экспериментально и теоретически изучено влияние этих факторов.

1. К внутренним факторам, кроме показателя истинного поглощения k_λ, относятся еще величина частиц l и относительный показатель преломления частиц и связующей среды n_1 / n_2. Теоретическое изучение влияния этих факторов на спектр диффузного отражения произведено нами путем рассмотрения хода лучей в упрощенной модели рассеивающего и поглощающего слоя. Мы предположили, что слой состоит из бесконечного числа элементарных слоев толщиной l. Выражение коэффициента диффузного отражения светорассеивающего слоя R_λ как функции произведения $k_\lambda l$ и коэффициента отражения частиц r_λ показывает, что спектральный ход $-\lg R_\lambda$ может сильно отличаться от хода k_λ.

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что в случае слабого поглощения ход $-\lg R_\lambda$ в общих чертах соответствует ходу k_λ; совпадение тем лучше, чем меньше l и чем больше n_1 / n_2. Соответствие полностью отсутствует, когда величина n_1 / n_2 сильно изменяется по спектру.

Выведенные формулы применены нами для определения истинного поглощения цветных стекол по известным R_λ, l и r_λ. Значения R_λ получены путем измерения диффузного отражения порошков цветных стекол при разных l и связующих средах. Сравнение расчетных значений k_λ и промеренных на прозрачных пластинках показывает удовлетворительное совпадение, что свидетельствует о правильности выбора модели светорассеивающего слоя.

2. Диффузно отраженный поток состоит из двух компонент: внешней, отраженной от поверхности, и внутренней, отраженной изнутри образца. Мы провели исследование изменений внешней и внутренней компонент при изменении условий освещения; при этом был применен новый метод, позволяющий измерять каждую из компонент отдельно. Метод основан

а различных свойствах компонент в отношении поляризации: при некоторых условиях внешняя компонента сохраняет состояние поляризации падающего потока, внутренняя же деполяризована. Это различие в свойствах компонент было положено в основу метода раздельного их измерения.

При изучении пространственного распределения внешней и внутренней компонент мы выяснили следующее:

а) с изменением угла падения индикатрисы внешней и внутренней компонент изменяются различно, вследствие чего соотношение интенсивностей компонент, а также значение коэффициента отражения зависят от угла падения света;

б) форма индикатрис рассеяния, особенно внешней, зависит также от характера поверхности светорассеивающего объекта;

в) индикатриса внутренней компоненты зависит от величины поглощения: при уменьшении поглощения индикатриса становится более вытянутой.

Все эти факты следует иметь в виду при изучении спектральных свойств рассеивающих окрашенных объектов.

А. В. БАБАЕВА и Р. И. РУДЫЙ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Электронные спектры абсорбции комплексных соединений представляют существенную характеристику последних. Экспериментальный материал по спектрам поглощения комплексных соединений относится почти исключительно к их водным растворам. Однако многие комплексные соединения или заметно реагируют с растворителем или для них вообще трудно подобрать растворяющее вещество. Эти обстоятельства и побудили нас перейти к получению спектральных характеристик комплексных соединений в кристаллическом состоянии методом отражения от кристаллических порошков, предложенным в 1934 г. Карлом [1] и разработанным затем французскими исследователями [2].

Нами были изучены спектры абсорбции кристаллических порошков аминатов, амино-ацидо- и ацидосоединений различных металлов, преимущественно платиновой группы, в видимой и ультрафиолетовой областях при комнатной температуре.

Сопоставление спектров этих соединений в кристаллах и растворах показало, что в аминных соединениях (табл. 1) с чисто ковалентной связью между центральным атомом и заместителем положение максимумов полос абсорбции в кристаллах и растворах идентично.

У моно-ацидосоединений — $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$— спектр раствора незначительно смещен в область больших частот по сравнению со спектром кристаллов. У транс-диаминов и ацидосоединений (табл. 2) это смещение значительно, что следует объяснить явлением взаимной лабилизации заместителей, стоящих в транс-положении друг к другу. Замещение их на молекулы воды вызывает гипсохромный эффект и тем больший, чем транс-активнее заместитель.

Изучение спектров поглощения хлороплатинитов ряда металлов в кристаллическом состоянии показало, что на положении максимумов полос абсорбции сказывается природа неабсорбирующего в данной области спектра катиона, что не имеет места в растворе.

Таблица 1

Положение максимумов полос в аминных соединениях (mμ)

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	кристаллы	470	344				
	раствор	472	340				
$[Rh(NH_3)_6]Cl_3$	кристаллы				300		254
	раствор				303		254
$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	кристаллы					294	
	раствор					295	
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$	кристаллы					282	
	раствор					282	
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	кристаллы	488	370				
	раствор	480	363				
$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$	кристаллы			330			
	раствор			327			

Таблица 2

Положение максимумов полос у транс-диаминов и ацидосоединений (mμ)

$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$	кристаллы					380				256
	раствор						356			
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	кристаллы					376			295	
	раствор							317	273	
$(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$	кристаллы	506		416						
	раствор	499			390					[240
$(NH_4)_2[PdCl_4]$	кристаллы		464			374				
	раствор			427				302		
$(NH_4)_2[IrCl_6]$	кристаллы	500		428						
	раствор	490		418						
$K_2[PtCl_4]$	кристаллы	500			396		356			
	раствор		470		392			328		

Спектры кристаллов изомерных амино-ацидосоединений дают обращенную картину по сравнению со спектрами растворов этих соединений. Так, в растворах диаминов двух- и четырехвалентной платины цис-конфигурации максимумы полос поглощения и границы поглощения со стороны длинных волн более коротковолновы, чем у соответствующих транс-изомеров [3]. В кристаллах же, наоборот, максимумы полос абсорбции транс-изомеров и их границы поглощения более коротковолновы. Обращение спектральной картины для изомерных соединений при их растворении может быть объяснено, исходя из явления транс-влияния [4], проявляющегося в сильной степени в растворах комплексных соединений.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

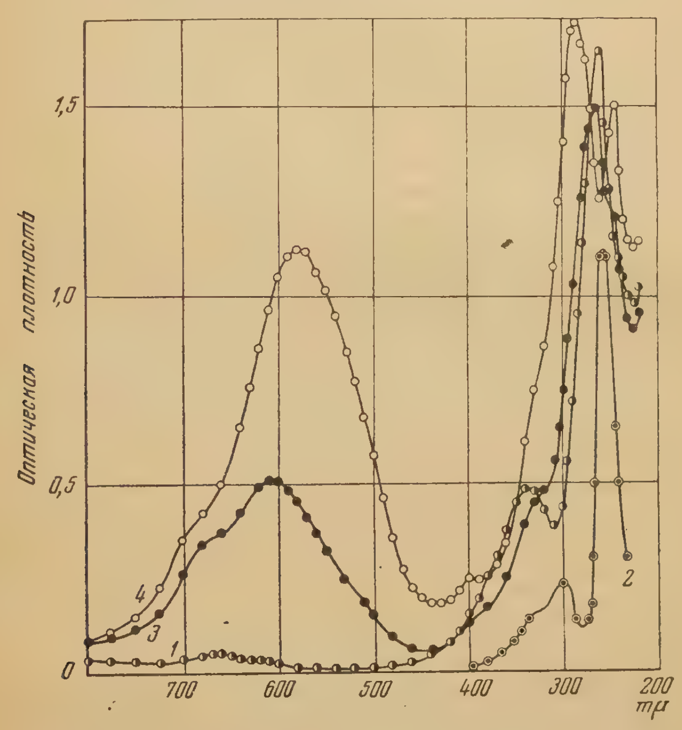
Цитированная литература

1. Karl M. A., Bull. Soc. Chem., 5, 1453 (1934).
2. Amy M., C. R., **207**, 329 (1938); Billy M., Berton A., C. R., **206**, 1958 (1938); Guilmart T., Bull. Soc. Chim., 5, 54, 209 (1938); Rev. Theor. Instr. **17**, 199 (1938).
3. Бабаева А. В., ДАН СССР, **40**, *4* (1943); **65**, *4* (1949); **64**, *5* (1949).
4. Черняев И. И., Изв. Сектора платины, *4*, 213 (1926); *5*, 118 (1927).

А. Т. ВАРТАНЯН

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕЙКО-ОСНОВАНИЙ КРАСИТЕЛЕЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Спектры поглощения твердых лейко-оснований красителей до сих пор не исследованы. Нами было установлено, что в присутствии газообразного сероводорода многие красители в твердом состоянии переходят в бесцветное соединение. При повышении температуры красителя скорость реакции резко увеличивается. При температурах выше 50° С эти бесцветные соединения возгоняются с заметной скоростью. Благодаря этому можно получить в условиях вакуума на любой поверхности, например на поверхности кварцевой пластинки, равномерные прозрачные слои.



Спектр поглощения лейко-метиленового голубого: *1* — в твердом состоянии, *2* — в растворе 0,1 *N* HCl, *3* — пленки лейко-МГ после 3 час пребывания на воздухе, *4* — пленки лейко-МГ после 20 час пребывания на воздухе

На рисунке (кривая *1*) приведен спектр поглощения бесцветного соединения, образующегося из метиленового голубого (МГ) при действии сероводорода. Он состоит из двух полос с максимумами при 262 и 335 mμ, совпадающими с двумя из трех максимумов, наблюдавшихся Холстом в спектре поглощения лейко-МГ в растворе 0,1 *N* HCl. Если принять во внимание, что лейко-МГ в растворе 0,1*N* HCl медленно окисляется и превращается в краситель, то можно предположить, что третий максимум на кривой *2*, расположенный при 295 mμ, принадлежит МГ, обладающему в этой области сильной полосой поглощения. Спектр поглощения раствора бесцветного соединения, полученного нами из МГ, совпадает со спектром поглощения раствора лейко-МГ. Следовательно, при взаимодействии МГ в твердом состоянии с сероводородом образуется лейко-МГ. Описанным методом мы получили также лейко-основания тионина (фиолетового Лаута), тионина голубого, капри синего, малахитового зеленого, кристаллического фиоле-

тового и ряда других красителей в твердом состоянии. Спектры этих лейко-оснований состоят также из двух полос. Они расположены у лейко-тионина при 255 и 335 mμ, у лейко-тионина голубого — при 265 и 338 mμ, у лейко-капри синего — при 245 и 340 mμ, у лейко-малахитового зеленого и лейко-кристаллического фиолетового — при 265 и 310 mμ.

Полученные твердые пленки лейко-оснований приобретают на воздухе прежнюю окраску. Исследование спектров поглощения вновь образующихся окрашенных продуктов показывает, что при этом регенерируют исходные красители (кривые *3* и *4*). В видимой области спектра на кривой *1* видны две слабые полосы с максимумами при 665 и 610 mμ, обусловленные появлением первых следов регенерированного красителя. Положение и относительная высота максимумов этих полос, совпадающие с таковыми для слабых водных растворов МГ, свидетельствуют о преобладании мономерной формы красителя в начальной стадии окисления лейко-основания МГ в твердом состоянии. По мере увеличения концентрации регенерированного красителя (кривые *3* и *4*) спектр все более уподобляется спектру водного раствора МГ при высокой концентрации, а также спектру твердой пленки МГ, что свидетельствует об образовании димеров и полимеров более высокого порядка.

В сухом кислороде регенерация МГ совершается медленно и пленка неограниченно долгое время сохраняет синюю окраску. Во влажной атмосфере твердая пленка лейко-МГ сперва приобретает синюю окраску, затем фиолетовую, подобно твердой пленке МГ при длительном пребывании ее во влажном воздухе. Вода, повидимому, способствует образованию полимеров высокого порядка.

Водный раствор лейко-МГ, полученного описанным выше способом, постепенно приобретает синюю окраску. Спектр такого раствора совпадает со спектром поглощения раствора красителя при одинаковой концентрации.

В. Е. ЗУЕВ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХИНОНА И ФЕНОЛА В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Хинон и фенол при взаимодействии в твердом состоянии образуют комплексное соединение — фенохинон, являющийся одним из простейших хингидронов — комплексных соединений хинона. Вопрос о строении хингидронов и природе связей в них не решен до сих пор, хотя попытки к этому предпринимались неоднократно. Поэтому представляло интерес определить энергию диссоциации фенохинона, а также выяснить, существует ли фенохинон в расплаве, растворах и парах или в этих условиях он диссоциирует на хинон и фенол.

Мы исследовали электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях хинона, фенола, их смесей при различных концентрациях компонентов и фенохинона в твердом состоянии, расплавах, растворах и парах.

Результаты исследований сводятся к следующему.

1. Электронный спектр поглощения твердого фенохинона существенно отличается от спектров обоих компонентов: в видимой области фенохинон поглощает свет значительно сильнее, чем хинон (фенол вовсе не поглощает);

в ультрафиолетовой области, наоборот, хинон, а также фенол обладают значительно бо́льшими коэффициентами поглощения, чем фенохинон. Этот факт указывает на значительные деформации электронных оболочек молекул хинона и фенола, приводящих к образованию фенохинона.

2. Анализ спектров расплавов показывает, что при плавлении фенохинон заметно не диссоциирует на компоненты, что свидетельствует о прочности связи между хиноном и фенолом.

3. В растворах в *н*-гексане, четыреххлористом углероде и бензоле обнаружена диссоциация фенохинона, степень которой увеличивается с повышением температуры и уменьшается с ростом концентрации.

4. В парах при температурах выше 100° С фенохинон практически полностью диссоциирует на хинон и фенол.

5. По зависимости степени диссоциации фенохинона в CCl_4 от температуры определена его энергия диссоциации. На основании закона действующих масс и закона Бугера для неширокого температурного интервала и малой степени диссоциации фенохинона получено следующее приближенное выражение для прочности межмолекулярной связи:

$$U = 3k\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\ln\left[\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2 \frac{\ln I_1 - \ln I_a}{\ln I_2 - \ln I_a}\right],$$

где k — постоянная Больцмана; I_1, I_2 — соответственно интенсивности прошедшего через раствор света при температурах T_1 и T_2 и I_a—при полной ассоциации фенохинона*. Установленное таким образом численное значение энергии диссоциации фенохинона равно примерно 13,5 ккал моль$^{-1}$ на одну связь. Столь высокое значение энергии межмолекулярной связи согласуется со всеми результатами работы.

Предлагаемый метод расчета прочности связи может быть применен и в других случаях. На основании данных Н. Г. Ярославского [1] о температурной зависимости инфракрасного спектра поглощения раствора фенола в CCl_4 определена величина энергии диссоциации комплекса хинон — фенол, которая равна примерно 3,5 ккал моль$^{-1}$.

Сибирский физико-технический институт
при
Томском гос. университете
им. В. В. Куйбышева

Цитированная литература

1. Ярославский Н. Г., ЖФХ, 22, *3* (1948).

А. Н. ШАБАДАШ и Л. А. ИГОНИН

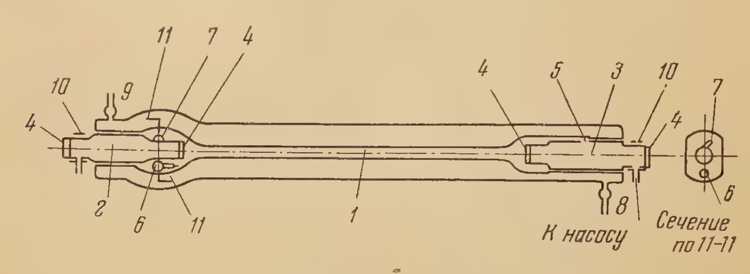
МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИ ПОМОЩИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ

Ультрафиолетовые спектры поглощения паров многих органических соединений (особенно ароматических) более селективны, чем спектры растворов этих соединений. Метод количественного анализа при помощи ультрафиолетовых спектров поглощения паров не получил, однако, широкого распространения, главным образом вследствие экспериментальных трудностей. Методики, предложенные рядом авторов [1—3], рассчитаны

* Проведя три опыта при различных температурах, мы смогли исключить величину I_a и определить U.

на проведение анализа при комнатной температуре; при этом необходимо для увеличения чувствительности анализа доводить длину абсорбционной камеры до 4—5 м [3].

Для обеспечения высокой чувствительности анализа при длине поглощающего слоя в 40—50 см нами разработана абсорбционная камера, позволяющая вести исследования при повышенной температуре.



Абсорбционная камера

Окруженная водяной рубашкой стеклянная трубка *1* (см. рисунок) снабжена на концах коническими шлифами. В шлифы на вакуумной смазке вставлены разборные конусы *2* и *3* с впаянными кварцевыми окошками *4*. Откачивание воздуха из камеры производится через углубление в шлифе, которое при повороте конуса *3* совпадает с отверстием *5*. Ампула *6* с исследуемым веществом помещается в другом конце камеры и после откачки камеры разбивается отростком *7* при повороте конуса *2*. Отростки *8* и *9* водяной рубашки присоединены к ультратермостату. Наружные концы конусов нагреваются небольшими электрообогревателями *10*.

Для анализа паров при помощи спектрофотометра СФ-4 нами сконструирована передвижная каретка, установленная на оптической скамье между водородной лампой и входным отверстием спектрофотометра.

Метод позволяет анализировать не только вещества, полностью испаряющиеся в камере, но также и пары, находящиеся в равновесии с конденсированной фазой.

В качестве примеров количественного анализа можно привести две методики: 1) стирол от 0,2% в полистироле определялся по концентрации паров, находящихся в равновесии с раствором полистирола в CCl_4; количество стирола определялось при помощи заранее построенного градуировочного графика по оптической плотности линии поглощения стирола $\lambda = 2880$ Å; 2) свободный фенол от 0,5% в фенольно-формальдегидных смолах определялся аналогичным образом по линии поглощения фенола $\lambda = 2751$ Å. Относительная ошибка анализов не превышает 15%.

Гос. научно-исследовательский
и проектный институт
пластических масс

Цитированная литература

1. Cole P. A., Armstrong D. W., J. Opt. Soc. Am., **31**, 740 (1941).
2. Robertson W. W., Ginsburg N., Matsen F. A., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), **18**, 746 (1946).
3. Berton A., Annales de Chimie, **19**, 394 (1944).

В. Н. НИКИТИН и Е. И. ПОКРОВСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

За последние годы было установлено, что в ряде полимеров кристалличность проявляется в инфракрасном спектре. Можно считать установленным фактом, что переход полимера в кристаллическое состояние обнаруживается в инфракрасном спектре по появлению новых полос поглощения [1—4]. Эти полосы поглощения характерны для кристаллического состояния и исчезают при переходе в аморфное состояние.

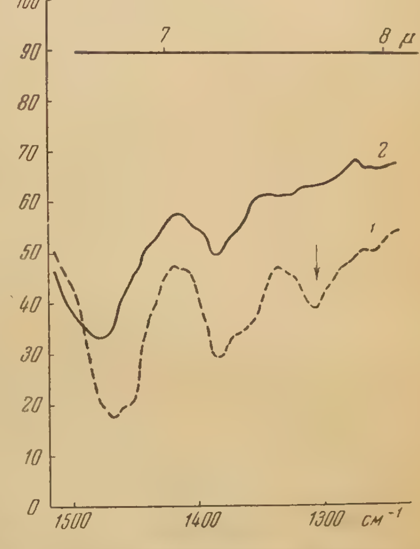


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения эйкозана в расплаве (*1*) и кристаллическом состоянии (*2*)

В настоящей работе приводятся данные, полученные при исследовании температурной зависимости интенсивностей полос инфракрасного спектра поглощения полиэтилена в интервале температур 20÷250° С. Измерения проводились на спектрометре [5] с призмой из каменной соли. Толщина образцов составляла 0,006—0,010 см. Пленка полиэтилена зажималась между пластинками из каменной соли, которые обогревались специальными печками. В полиэтилене кристалличность характеризуется полосой 730 $см^{-1}$, однако определение процента кристалличности по этой полосе очень сложно [6]. При исследовании температурной зависимости интенсивности полосы 1308 $см^{-1}$ в полиэтилене нами было установлено, что интенсивность этой полосы изменяется с температурой. Так, поглощение у 1308 $см^{-1}$ увеличивается при плавлении полиэтилена вплоть до перехода вещества в аморфное состояние. Наблюдаемые изменения позволили предполагать, что полоса 1308 $см^{-1}$ характеризует аморфную часть в полиэтилене. Указанное предположение было подтверждено исследованием нормальных углеводородов $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{36}H_{74}$. Эти углеводороды в расплавленном состоянии имеют полосу поглощения 1308 $см^{-1}$, которая исчезает при кристаллизации углеводородов. На рис. 1 приведены спектры эйкозана в расплаве и в кристаллическом состоянии. Так как полиэтилен при комнатной температуре частично находится в аморфном состоянии, то в нем также наблюдается полоса 1308 $см^{-1}$. В интервале температур t_1— t_2 происходит плавление кристаллов и увеличение аморфной части, что приводит к увеличению интенсивности полосы 1308 $см^{-1}$. Выше температуры t_2 полиэтилен целиком находится в аморфном состоянии; дальнейшее увеличение температуры не сказывается на интенсивности полосы 1308 $см^{-1}$. Кривая на рис. 2 позволяет определить начальную t_1 и конечную t_2 температуры плавления полиэтилена. Определенные таким образом температуры плавления практически совпадают с температурами, полученными дилатометрическим методом.

Рис. 2. Зависимость пропускания от температуры для полосы полиэтилена 1308 $см^{-1}$

Для определения кристалличности полиэтилена нами предложен следующий метод. При температуре выше t_2 концентрация аморфной фазы $C_a = 1$; тогда, по закону Бугера — Ламберта — Беера, имеем:

$$D_1 = KC_a d, \qquad (1)$$

где D_1 — оптическая плотность у 1308 см$^{-1}$ при температуре $t > t_2$, K — коэффициент поглощения, d — толщина слоя.

При температуре ниже t_2 имеем:

$$D_2 = KC'_a d, \qquad (2)$$

где C_a' — концентрация аморфной части при температуре ниже t_2. Зная, что $C_a = 1$, из уравнений (1) и (2) получим:

$$C'_a = \frac{D_2}{D_1}.$$

Таким образом, измеряя оптическую плотность при двух температурах, легко определить процент кристалличности $C_к = (1 - C'_a) \cdot 100$ для любой температуры.

Исследование пяти образцов полиэтилена дало в среднем: для начала плавления $t_1 = 52°$ С, для конца плавления $t_2 = 115°$ С и для процента кристалличности при $t = 20°$ С величину 56. Результаты определения процента кристалличности воспроизводятся с точностью до 5% от измеряемой величины.

Нами были исследованы образцы полиэтилена, растянутые на 400—500%, при комнатной температуре и при температуре 100° С. Можно было предположить, что при растяжении процент кристалличности будет расти. Однако, как показали наши измерения, процент кристалличности в пределах ошибок опыта не меняется.

Проведенные в нашей лаборатории Л. А. Волковой рентгенографические определения кристалличности дали для одного из образцов значение 55%. Можно полагать, что полоса 1308 см$^{-1}$ относится к деформационному колебанию CH_2-групп. Отсутствие этой полосы в твердых углеводородах и появление ее при их плавлении, равно как и увеличение интенсивности полосы в полиэтилене при плавлении, позволяют предполагать, что полоса 1308 см$^{-1}$ относится к изогнутому поворотному изомеру.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Stein R. G., Sutherland G. B. B. M., J. Chem. Phys, 21, *2*, 370 (1953).
2. Mochel W. E., Hell M. B., J. Am. Chem. Soc., 71, *12*, 4082 (1949).
3. Burton B. L., Cobbs W. H., Haskell V. C., J. Polymer Sci., 7, *5*, 569 (1951).
4. Rugg M., Smith J. J., Wartman J. H., J. Polymer Sci., 11, *1*, 1 (1953).
5. Никитин В. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 17, 644 (1953).
6. Никитин В. Н. и Покровский Е. И., ДАН СССР, 95, *1*, 109 (1954).

А. П. ШЕЙНКЕР и С. С. МЕДВЕДЕВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СТРОЕНИЕ СОВМЕСТНЫХ ПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ

Присоединение молекул мономера к растущей полимерной цепи при полимеризации диеновых соединений может осуществляться несколькими способами. В случае полимеризации бутадиена присоединение происходит

в положение 1,2 и 1,4, причем при присоединении в положение 1,4 получаются полимерные цепи, отличающиеся пространственным расположением групп CH_2 около двойных связей (цис- и транс-конфигурации). В результате этого образуются полимерные цепи различной конфигурации. Представляет существенный интерес выяснение того, как меняется соотношение этих конфигураций при изменении условий полимеризации.

В данной работе при помощи инфракрасных спектров ($2 \div 15\,\mu$) исследовался состав совместных полимеров бутадиена со стиролом, полученных при различных температурах ($-15 \div +38°$ C) в эмульсиях, а также определялось содержание различных конфигураций бутадиеновых звеньев в полимерных цепях. В качестве антифриза при проведении полимеризации при температуре ниже 0° был применен глицерин. Для съемки спектров использовались растворы полимеров в сероуглероде.

Концентрация полимера в растворе колебалась в пределах $16{,}6 \div 40{,}9$ г $л^{-1}$. Толщина слоя при измерении спектров равнялась 0,2 мм.

Количество стирольных звеньев в полимере определялось по оптической плотности для полосы в области 700 $см^{-1}$, характерной для бензольного кольца, а содержание различных конфигураций бутадиеновых звеньев — путем измерения оптической плотности полос в области 967 и 909 $см^{-1}$, которые отвечают соответственно транс- и 1,2-конфигурациям. Эти полосы связаны с деформационным колебанием —С=С—Н-связей. Содержание цис-конфигураций бутадиеновых звеньев определялось по разности. Расчет относительного количества каждой конфигурации в полимере производился по закону Бугера — Ламберта — Беера.

Удельный коэффициент погашения k_{700} для полосы в области 700 $см^{-1}$ был определен по интенсивности этой полосы в спектре полистирола, полученного полимеризацией в эмульсии.

Для расчетов количества транс- и 1,2-конфигураций были взяты величины удельных коэффициентов погашения из литературных данных. Точность полученных результатов составляет в среднем $\pm 2{,}5\%$. Из полученных данных следует, что при повышении температуры полимеризации от 0 до 38° С наблюдается снижение содержания транс-конфигураций с 56 до 39%, количество же 1,2-конфигураций и стирольных звеньев не меняется и составляет 12 и 16% соответственно.

В случае полимеризации в присутствии глицерина состав полимера не зависит от температуры полимеризации (в интервале температур $-15 \div +20$°С), однако в этом случае полимеры содержат большее количество стирола (32%), что подтверждается также определением ненасыщенности этих полимеров. Ненасыщенность, рассчитанная на грамм полимера, для полимеров, полученных с глицерином, значительно меньше, чем для полимеров без глицерина. Ненасыщенность, рассчитанная лишь на бутадиеновые звенья (с учетом содержания стирола в полимере), одинакова в обоих случаях, что указывает на правильность полученных данных о содержании стирола.

Наблюдаемое сравнительно небольшое изменение содержания различных конфигураций в полимерах, полученных при разных температурах, свидетельствует о том, что влияние температуры полимеризации на свойства полимеров вряд ли может быть связано только с изменением соотношения этих конфигураций в полимерах, как предполагается некоторыми авторами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Ю. Н. ШЕЙНКЕР и С. Г. БОГОМОЛОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ВОПРОСЫ ТАУТОМЕРИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

До недавнего времени все случаи двойственной реакционной способности многих соединений объяснялись явлениями таутомерии и частным случаем последней — псевдомерией.

Иная точка зрения развивается в последнее время А. Н. Несмеяновым, М. И. Кабачником и другими, по данным которых образование двух рядов производных часто связано с переносом реакционного центра в акте реакции, а не с явлениями таутомерии (или псевдомерии).

В настоящей работе вопросы таутомерии и двойственной реакционной способности исследуются в ряду гетероциклических соединений при помощи инфракрасных спектров поглощения.

Нами получены инфракрасные спектры ($2,5 \div 13\ \mu$) оксипроизводных гетероциклического ряда (производные пиридина, пиридазина, пиримидина, пиразина, триазина, тиазола и др.) и натриевых и серебряных солей этих производных как промежуточных продуктов в реакциях этих соединений. Мы рассмотрели также спектры меркапто- и аминопроизводных.

Сняты спектры веществ в кристаллическом состоянии и в растворах; главное внимание обращено на рассмотрение характеристических полос C=O-, C=C-, C=N-, N—H-, S—H-, O—H-связей.

Во всех исследованных оксипроизводных гетероциклического ряда в спектрах присутствуют интенсивные полосы в области $1630 \div 1740$ см$^{-1}$, свидетельствующие о наличии в молекулах групп C=O и полос $3000 \div 3300$ см$^{-1}$, которые можно отнести к N—H-колебаниям. Следовательно, все изученные кислородные производные построены по типу оксо-, а не окси-соединений. Исключением является лишь р-диоксипиридазин, спектр которого свидетельствует об окси-строении этого соединения и наличии сильных водородных связей между молекулами.

Металлические производные гетероциклических окси-соединений (соли натрия и серебра), являющиеся промежуточными веществами в реакциях и ведущие к образованию разных рядов производных, по данным спектров построены одинаково. Их образование связано с энолизацией молекул (исчезают полосы C=O, появляются полосы гетероциклических ненасыщенных систем в области $1550 \div 1500$ см$^{-1}$).

В исследованных меркапто-производных имидазола, тиазола, пиримидина молекулы построены аналогично кислородным производным, т. е. имеют тионовую, а не тиольную форму (отсутствуют полосы S—H 2560 см$^{-1}$, имеются полосы N—H $3000 \div 3300$ см$^{-1}$ и C=S $1530 \div 1480$ см$^{-1}$). В противоположность этому для аминопроизводных характерна амино-, а не имино-форма, что следует из анализа частот соответствующих гетероциклов.

Полученные данные позволяют считать, что исследованные оксипроизводные гетероциклического ряда в свободном состоянии вне реакции (в растворах инертных растворителей и в кристаллическом состоянии) имеют строение оксо-форм и двойственная реакционная способность этих соединений не может быть связана с различием в строении металлических солей как промежуточных продуктов в реакциях.

Аналогичные выводы можно сделать и для меркапто-производных (обладающих тионовой структурой) и амино-производных (обладающих структурой аминов).

Таутомерные соотношения, наблюдаемые для некоторых исследованных веществ (*п*-диоксипиридазин), повидимому, не связаны непосредственно с реакционной способностью этих соединений.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Ю. Н. ШЕЙНКЕР и Е. М. ПЕРЕСЛЕНИ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ОСНОВНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИНОВ

На основании изучения колебательных спектров и констант основности циклических иминов нами рассматривается вопрос о влиянии напряжения в циклах на оптические и электрохимические характеристики веществ. Нами получены и исследованы инфракрасные спектры поглощения ($2,5 \div 13\ \mu$) и спектры комбинационного рассеяния циклических иминов, содержащих от трех до семи атомов в цикле, и их простейших производных.

Переход от ненапряженных молекул (многочленные циклы) к напряженным (трех- и четырехчленные циклы) приводит к заметному изменению частот колебаний, внешних по отношению к кольцу связей. Для H—C-связей с ростом напряжения цикла наблюдается увеличение частот (с 2919 $см^{-1}$ в гексаметиленимине до 3062 $см^{-1}$ в этиленимине); для N—H-связей, наоборот,— снижение частот (с 3368 $см^{-1}$ в гексаметиленимине до 3327 $см^{-1}$ в этиленимине — измерения в разбавленных растворах). Для диметиламина — не циклического аналога этиленимина ν_{N-H} = 3360 $см^{-1}$.

Если считать, что этот эффект хотя бы частично связан с соответствующими изменениями величин силовых постоянных C—H- и N—H-связей, то можно ожидать, что и основность циклических аминов будет падать с ростом напряжения в цикле. Действительно, проведенные измерения показали, что для наиболее напряженного этиленимина (трехчленный цикл) константа основности в 1000 раз меньше, чем в пирролидине, пиперидине, гексаметиленимине (многочленные циклы).

Однако сопоставление данных показывает, что параллелизм между этими характеристиками наблюдается не всегда — в триметиленимине константа основности того же порядка, что и в более высоких циклах, хотя напряжение в цикле несомненно есть, и частота N—H имеет пониженное значение (3334 $см^{-1}$).

Для циклических иминов в жидком состоянии характерно образование межмолекулярных водородных связей, благодаря чему в спектрах комбинационного рассеяния появляются две линии, отвечающие колебаниям групп N—H···N ($3243 \div 3310$ $см^{-1}$) и N—H ($3316 \div 3343$ $см^{-1}$).

Из сопоставления с данными для нециклических вторичных аминов (диметил-, диэтил-, дипропиламин) следует, что замыкание в цикл облегчает межмолекулярное взаимодействие. Вместе с тем увеличение числа звеньев в цикле ослабляет это взаимодействие циклов.

Полученные факты объясняются с точки зрения учета стерических препятствий межмолекулярному взаимодействию звеньями цепочек.

Классификация наблюдаемых в спектрах частот на основании сравнения с литературными данными позволяет установить характер смещения частот симметричного и асимметричного колебания колец с увеличением размеров цикла. Частота симметричного колебания при этом падает, а асимметричного — растет. Замыкание в цикл и напряжение циклов не оказывает никакого влияния на молекулярную рефракцию.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

С. Г. БОГОМОЛОВ, Ю. Н. ШЕЙНКЕР и И. Я. ПОСТОВСКИЙ

ВЫЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ СУЛЬФОКИСЛОТ 2-АМИНО-4-МЕТИЛТИАЗОЛА ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

При сульфировании 2-амино-4-метилтиазола в зависимости от услови реакции могут быть получены две изомерные сульфокислоты — низко плавкая и высокоплавкая, причем низкоплавкая кислота при нагревани с серной кислотой переходит в высокоплавкую.

Вопрос о строении этих кислот и отвечающих им производных до недав него времени оставался спорным. В большинстве работ авторы приходили к выводу, что низкоплавкая кислота является 4-метилтиазол-2-сульф аминовой кислотой, а высокоплавкая — 2-амино-4-метилтиазол-5-сульфо кислотой.

В настоящей работе на основании инфракрасных спектров изомерны сульфокислот 2-амино-4-метилтиазола, а также ряда дополнительно при влеченных для исследования производных 2-аминотиазола выяснено строе ние этих кислот и показана неправильность указанной выше точки зрения.

Для этого мы использовали данные о поглощении веществами излучени в области 3000 ÷ 3700 $см^{-1}$ (область характерных полос OH-, NH-, NH_2- групп). На ряде веществ с известным строением было показано, что соеди нениям с NH-группой в положении 2 тиазольного кольца отвечает полоса поглощения при 3155 $см^{-1}$, а с —NH_2-группой — система полос 3115, 3270 и 3400 $см^{-1}$ (все данные относятся к кристаллическому состоянию).

Спектры изомерных кислот свидетельствовали о том, что низкоплавкая кислота имеет в молекуле группу —NH_2 и, следовательно, имеет строение

H_2N—(тиазольное кольцо: N, S; CH_3 в положении 4, SO_3H в положении 5), а высокоплавкая — группу NH и отсюда строе-

ние HN(—SO_3H)—(тиазольное кольцо: N, S; CH_3 в положении 4).

Переход низкоплавкой кислоты в высокоплавкую представляет собой в свете этих выводов впервые наблюдаемую перегруппировку сульфокислоты в сульфаминовую кислоту.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

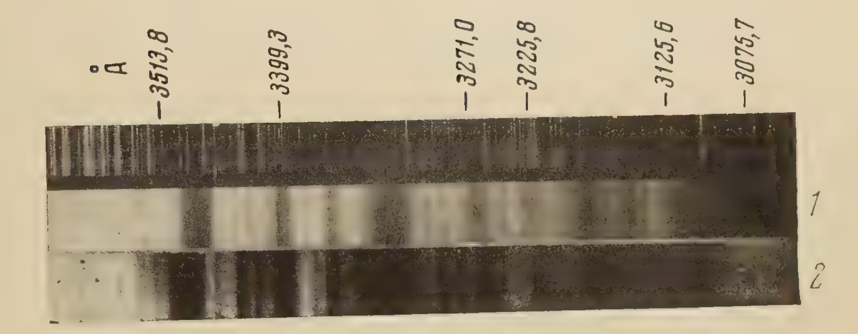
А. Н. НИКИТИНА и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Нами были получены и исследованы электронные спектры поглощения: пиридина, γ-пиколина(метил-пиридина), хинолина, 4-метил-хинолин-(лепидина), 4-метил-5,6-бензхинолина, 4-метил-7,8-бензхинолина, акридина, 9-метил-акридина, 9-метил-1,2-бензакридина и 9-метил-3,4-бензакридина при комнатной температуре и температуре —195° С, а спектры

Вклейка II

К докл. А. Н. Никитиной и Г. С. Тер-Саркисян



Спектры поглощения (при $t = -259°$ C) : *1* — 4-метил-7,8-бенз-хинолина, *2*—фенантрена

-метил-7,8-бензхинолина и 9-метил-1,2-бензакридина также еще и при температуре —259°С.

Понижение температур от комнатной до температуры жидкого азота и тем более жидкого водорода существенным образом изменяет спектры поглощения 4-метил-7,8- и 4-метил-5,6-бензхинолинов, 9-метил-1,2-бензакридина и пиридина: в спектре поглощения, например, 4-метил-7,8-бензхинолина появляются вместо 5 широких полос при комнатной температуре 24 полосы при температуре жидкого азота и 30 полос при температуре жидкого водорода, причем значительно более узких и резких.

В спектре 9-метил-1,2-бензакридина вместо 4 широких полос поглощения при комнатной температуре наблюдается 15 значительно более узких и резких полос при температуре жидкого азота и 22 полосы при температуре жидкого водорода.

При температуре жидкого азота в спектре пиридина наблюдается 5 полос поглощения вместо сплошной полосы поглощения при комнатной температуре.

Спектры поглощения хинолина, 4-метил-хинолина, акридина, 9-метил-акридина, 9-метил-3,4-бензакридина и γ-пиколина мало изменяются с понижением температуры.

При сопоставлении спектров поглощения исследованных нами азотсодержащих гетероциклических соединений при низкой температуре со спектрами поглощения соединений, сходных по структуре, но не содержащих азота (бензол, нафталин, антрацен, фенантрен) [1], было обнаружено некоторое сходство между соответствующими спектрами. Особенно это заметно при сопоставлении спектров поглощения фенантрена и 4-метил-7,8-бензхинолина при температуре жидкого водорода: общий вид спектров похож и почти идентичен (см. рисунок, вклейка II), совпадают области электронных переходов, очень близки колебательные частоты.

Некоторые аналогии можно также провести между спектрами поглощения акридина и антрацена, хинолина и нафталина.

Эти данные говорят о том, что замещение атома углерода в циклах ароматических соединений на атом азота не приводит к значительным изменениям в электронном облаке молекул исследуемых соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Обреимов И. В. и Прихотько А. Ф., в «Сборнике, посвященном памяти С. И. Вавилова». —Изд. АН СССР, М., 1952.

К. В. НЕЛЬСОН

ИНФРАКРАСНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ КАУЧУКОВ

Предложенные ранее методы определения при помощи инфракрасных спектров структур дивиниловых [1—3] и изопреновых [4] каучуков требуют большого числа эталонов и связаны с громоздким способом нахождения коэффициентов поглощения.

В настоящем сообщении описывается разработанная нами методика количественного определения 1,2-, транс-1,4- и цис-1,4-групп в дивиниловых и 1,2-, 3,4-, транс-1,4- и цис-1,4-групп в изопреновых каучуках в области $800 \div 1000$ см$^{-1}$, отличающаяся потребностью в минимальном числе эталонов и относительной простотой определения концентраций.

Выбор эталонных веществ, контуры полос поглощения которых близки к таковым в каучуках, позволил использовать для анализа значения дифференциальных коэффициентов поглощения. Этот прием, по нашему мнению, является более строгим, чем предлагаемый в работе [4].

Были синтезированы следующие вещества, моделирующие соответствующие группы в полимере: гептен-1 (полоса 909 $см^{-1}$) для 1,2-групп в дивиниловых и изопреновых каучуках; 2,3,3-триметилбутен-1 (полоса 888 $см^{-1}$) для 3,4-групп в изопреновых каучуках; транс-октен-3 и транс-децен-5 для транс-1,4-групп в дивиниловых каучуках (полоса 967 $см^{-1}$). Кроме этого, в качестве эталонов для изопреновых каучуков были использованы натуральный каучук и гуттаперча, почти полностью (96—98%) состоящие соответственно из цис-1,4- и транс-1,4-групп. Различие спектров натурального каучука и гуттаперчи наблюдается лишь в интенсивности и ширине полос около 840 $см^{-1}$. Эти перекрывающиеся полосы пересекаются при частотах 857 и 815 $см^{-1}$; полученные в этих точках значения коэффициента поглощения позволяют определить содержание 1,4-групп. Пользуясь же значениями коэффициента поглощения в максимуме (при 843 $см^{-1}$), можно определить раздельно цис-1,4- и транс-1,4-компоненты в изопреновых каучуках. Учет наложения полос производится при этом путем вычисления теоретических контуров по дисперсионной формуле.

Анализ изопреновых каучуков проводится по поглощению в максимумах полос 909, 888 и 843 $см^{-1}$ и по частотам 857 и 815 $см^{-1}$. По результатам измерений составляются пять уравнений, решение которых дает концентрации 1,2-, 3,4-, цис-1,4- и транс-1,4-компонентов. Одно из уравнений (относящихся к частоте 857 или 815 $см^{-1}$) служит для контроля.

Анализ дивиниловых каучуков проводился по полосам 909 и 967 $см^{-1}$, по которым определялись 1,2- и транс-1,4-компоненты, а содержание цис-1,4-групп находилось по разности.

Выполнимость закона Бугера — Ламберта — Беера была проверена в интервале применяемых концентраций (не выше 1 моль $л^{-1}$).

Измерено большое число дивиниловых и изопреновых каучуков. Все образцы исследовались в растворах в CS_2 на приборе ВИКС-М3 с призмой из NaCl. Критерием точности инфракрасного анализа изопреновых каучуков может служить расхождение между найденной суммарной концентрацией и рассчитанной, не превышавшее 10%. Сравнение результатов, получаемых при помощи описанной методики, с данными химического анализа на внешние двойные связи C=C и с результатами анализа по первому обертону C—H-колебаний показало удовлетворительное совпадение.

В недавно опубликованной статье [5] сходная методика была применена к анализу изопреновых каучуков.

В работе принимала участие дипломантка ЛГУ З. Д. Степанова.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Цитированная литература

1. Field J. E., Woodford D. E., Gehman S. D., Appl. Phys., **17**, 386 (1946).
2. Hart E. J., Mayer A. W., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1980 (1949).
3. Hampton R. R., Anal. Chem., **21**, *8*, 923 (1949).
4. Richardson W. S., Sacher A., J. Polymer Sci., **10**, *4*, 353 (1953).
5. Покровский Е. И., Волькенштейн М. В., ДАН СССР, 95, *2*, 301 (1954).

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ IX ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

14